# BEST AVAILABLE COPY

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-234636

(43) Date of publication of application: 05.09.1995

(51)Int.CI.

G09F 3/03

(21)Application number: 06-268849

(71)Applicant: MINNESOTA MINING & MFG CO <3M>

(22)Date of filing:

01.11.1994

(72)Inventor: GOSSELIN RAYMOND R

SPEVACEK JOHN A

(30)Priority

Priority number: 93 146615

Priority date : 02.11.1993

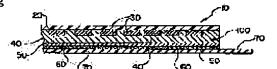
Priority country: US

## (54) TAMPER INDICATION LABEL

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a tamper indication label which can remove fragments of a label remaining on a base material visually completely after the label is removed without using any organic solvent.

CONSTITUTION: This tamper indication label 10 has a flat light-transmissive surface raw material 20 which has a 1st and a 2nd main surface, a light- transmissive imaging peeling coating 30 which provides authentication on the label, and a continuous layer of an adhesive coating layer, and the authentication is invisible until the peeling coating 30 becomes permanently visible by being separated from at least one of other layers in the label 10, and the assembly cohesive force of the label 10 is large enough to hold the label 10 in one body after the authentication becomes visible by separating the peeling coating.



#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

#### [Claim(s)]

[Claim 1] (a) Light transmission nature imaging exfoliation covering the [ the 1st and ] -- sealing is offered on the flat light transmission nature surface element material which has 2 main front faces, and the (b) label -- And it is the tamper indication label of (c) adhesion enveloping layer; which has a continuation layer. (i) It is invisible until it dissociates from at least one of the layers of the others [ covering / this / exfoliation ] in a label and this sealing becomes visible eternally. And it appears in holding a label as [ both ] one, after this exfoliation covering is separated and the check by looking of sealing of the assembly cohesive force of (ii) this label is attained enough, and is a certain label.

[Claim 2] (a) Imaging exfoliation covering for it being less than the whole surface product of 2 main front faces, and offering a wrap message the [ the 1st and ] -- the [ of the light transmission nature surface element material which has 2 main front faces, and (b) this surface element material 1 -- (c) Contrast stretching covering which contacts surface element material in the field which covers exfoliation covering and does not have exfoliation covering, And it is the tamper indication label for preparing in a base material which has the continuation layer of (d) pressure sensitive adhesive \*\*. (i) It is invisible until this surface element material is separated from this exfoliation covering and this message becomes visible eternally. (ii) This bond strength between this surface element material and exfoliation covering is less than the bond strength between surface element material and contrast stretching covering. The bond strength between surface element material and contrast stretching covering exceeds the bond strength between a pressure sensitive adhesive and the base material with which a label is prepared in it. (iii) By that In removal from the base material of this \*\*\*\*\*\*\* label, contrast stretching covering is not separated from surface element material. (iv) The bond strength between a pressure sensitive adhesive and the base material with which a label is prepared in it exceeds the bond strength between surface element material and exfoliation covering. By that In removal from the base material of this \*\*\*\*\*\*\* label, exfoliation covering dissociates from surface element material, and a label is activated. And the assembly cohesive force of the (v) label It is the label with which it exceeds the adhesive strength between a pressure sensitive adhesive and the base material with which a label is prepared in it, and both labels are held by that as one in removal.

[Claim 3] The tamper indication label according to claim 1 which has contrast stretching covering further between exfoliation covering and adhesives for the effectiveness which increases the visibility of sealing when said surface element material is separated from exfoliation covering.

[Claim 4] the [ by which exfoliation covering of said surface element material was carried out between said exfoliation covering and contrast stretching covering ] -- the tamper indication label according to claim 3 which has further light transmission nature primer covering which forms a flat front face [ \*\*\*\* / on 2 main front faces / comparatively ].

[Claim 5] The tamper indication label according to claim 4 with which said primer covering covers exfoliation covering, and surface element material is contacted in a field without exfoliation covering, and contrast stretching covering contacts only primer covering.

[Claim 6] The tamper indication label according to claim 2 or 5 which has further the separator in which wrap removal is possible so that the adhesives in which it is removed and deals, without activating said label may be protected.

[Claim 7] The tamper indication label according to claim 3 said whose contrast stretching covering is a metaled friability layer.

[Claim 8] The tamper indication label according to claim 3 said whose adhesives are pressure sensitive adhesives.

[Claim 9] Said adhesives are pressure sensitive adhesives which have the bridge formation copolymer of A,

B, and PX. (a) A (i) Acrylate or methacrylate ester of mixture of C1-14 alcohol which is not the 3rd class which has about 4-12 carbon atoms on an average per 1 [ the acrylate of C4-12 alcohol whose number is not three or methacrylate ester, and (ii) alcoholic ] molecule, since --; which it is the acrylate monomer chosen from the becoming group, and;(b) B is an acrylic acid, and is a cross linking agent effective for; and (c) PX constructing a bridge in a copolymer -- a tamper indication label according to claim 8. [Claim 10] Said adhesives include the bridge formation copolymer of about 93 - 96% of the weight of the monomer A, about 4 - 7% of the weight of the monomer B, and about 0.01 - 2% of the weight of the bridge formation monomer PX. (a) A (i) Acrylate or methacrylate ester of mixture of C1-14 alcohol which is not the 3rd class which has about 4-12 carbon atoms on an average per 1 [ the acrylate of C4-12 alcohol whose number is not three or methacrylate ester, and (ii) alcoholic ] molecule, since --; which it is the acrylate monomer chosen from the becoming group, and;(b) B is an acrylic acid, and is a cross linking agent

[Claim 11] The tension modulus to which said pressure sensitive adhesive exceeds about 20 KPa(s) when (i) Peel adhesion is 0 - 50 N/dm, (ii) Peel adhesion which is less than about 75 N/dm when a tension modulus exceeds 750KPa(s), And (iii) the Peel adhesion is between about 50 N/dm and 75 N/dm. The tamper indication label according to claim 15 which offers the relation of the tension modulus and the Peel adhesion property of offering the Peel adhesion equal to the formula 0.0442x tension modulus +40.85 when a tension modulus is between about 200 KPa(s) and 750KPa(s).

effective for; and (c) PX constructing a bridge in a copolymer -- a tamper indication label according to claim

[Translation done.]

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a tamper indication label (tamper-indicating labels). It is related with a more detailed tamper indication [ which displays an image in un-reversing after this invention is removed from the base material with which it was prepared in adhesion ] pressure-sensitive adhesion label.

[0002]

[Description of the Prior Art] The various tamper indication labels for offering a visual proof of the label having been separated into offering access to a container from the container completely partially have been developed. Many tamper indication labels are known and these are indicated by U.S. Pat. No. 3,631,617; 4,121,003; 4,180,929; 4,588,465; 4,652,473; 4,684,554; 4,746,556; 4,763,931; 4,772,650; 4,876,123 and 4,980,222. One of the useful tamper indication labels is given to in DORERI, and it is indicated by U.S. Pat. No. 5,153,042 transferred to cent pole and Minnesota mining [ of Minnesota ] -, and - MANIFAKUCHUA ring company. Briefly, the tamper indication label of in DORERI has the imaging layer of exfoliation covering arranged at the layer between transparent surface element material and a friability metal. This is removing the prepared label and separates a metal layer between the residual image (defined by the image of exfoliation covering) left behind on a base material, and the negative image produced on the surface element material removed from the base material. The attempt which rechecks a label and seals a tamper is prevented by losing the close contact between the layers of the label after separation.

[0003] The tamper indication label (part numbers 7381 and 7384) obtained with the trademark of "the Scotch whisky mark TM" from cent pole and Minnesota mining [ of Minnesota ] - and -

MANIFAKUCHUA ring company has the property to leave the message of the tamper pasted up firmly on a base material. On a base material, this property is very desirable, when you want the proof of a tamper. However, although an eternal proof of a tamper is shown when not carrying out the attempt which removes it from a base material, a label which nothing leaves on a base material by removal may be desirable. Although the label should leave residue in removal if needed, this residue is removed easily, without using a solvent. A tamper or unauthorized opening is proved in the condition that there is completely nothing in activation of the tamper indication image to a label top, or a label.

[0004] Such a tamper indication label removable perfect is useful as a seal label used for a thing like the file cabinet for the sticker for apertures for proving the exhaust air trial of the sticker for apertures and an automobile which permits going into the parking lot of a state, or an unauthorized invasion being shown, or preventing this, a document case, the usual door, the hanger door of the aircraft, the access door of the aircraft, or the trunk of a vehicle. If it illustrates, when using as a seal label in the trunk of an automobile, a label is prepared so that it may hang over a taillight and a trunk door, and it is prevented that equipment, such as a wheel cover, a floor mat, and JAKI, carries out a theft from a trunk during the preservation in a plant and the transportation in a dealer from a plant.

[0005] The tamper indication label of the conventional technique is designed so that some labels may paste a base material firmly and it may remain in it. In order to remove residue, it is necessary to use the tools of others like the hydrocarbon solvent which is not desirable in environment, and/or a mechanical scraper, and these [both] are easy to degrade a base material.

[0006] Therefore, substantial need still exists in the tamper indication label which can offer certainly a visual proof which the container was able to open, without leaving the message which remains on a base material. furthermore, a label -- preliminary destruction (as [ set / from a liner to removal / it / namely, ] --) before a label is removed from a base material, display a tamper indication message. It should not be carried

out, and this tamper indication message can be read easily (it is to the means used for removing a label), once a label is removed. And the visible condition should be held even if there are unjust efforts for for hiding a tamper by sticking a label again.

[0007]

[Summary of the Invention] We invented the tamper indication label which has the layer of (i) light transmission nature surface element material, the layer of light transmission nature imaging exfoliation covering which adjoins surface element material so that (ii) sealing (indicia) may be offered, and (iii) the adhesives that adjoin exfoliation covering.

[0008] Sealing is offered by exfoliation covering which is invisible until exfoliation covering is separated from one of the layers of other which it laminated by the force. In separation, imaging stratum disjunctum becomes visible eternally and sealing is generated by "activating" a label.

[0009] In the 1st embodiment, a label is mutually held as one after "activation" by being provided by sufficient assembly cohesive force.

[0010] Although it does not have sufficient assembly cohesive force in the 2nd mode in order that a label may always keep a label together as one after "activation", these adhesives can remove visually the fragment of the label which remains on the base material after removing a label and which remains completely, without using an organic solvent.

[0011] Preferably, it has contrast stretching covering between surface element material and an abrasive material, the visibility of sealing increases, and it deals in this label.

[0012] In order to offer the argument of enough and useful this invention, henceforth [ this specification ], it is based on the tamper indication label which has the surface element material, exfoliation covering, contrast accentuator, and adhesives of a specific array. In addition, it is based on separation from the surface element material [ not adhesion of the label of exfoliation covering but ] side of a label on the following specifications. These limitation is offered only in order to promote the indication of invention, and it does not restrict the visual field of this invention.

[0013] A combination of a label the visibility by which sealing was controlled, and assembly coherent (i) The adhesive strength between surface element material and exfoliation covering is less than the adhesive strength between surface element material and contrast stretching covering, (ii) The adhesive strength between surface element material and contrast stretching covering exceeds the adhesive strength between a pressure sensitive adhesive and the base material with which a label is prepared, (iii) It is based on the combination of that the adhesive strength between a pressure sensitive adhesive and the base material with which a label is prepared exceeds the adhesive strength between surface element material and exfoliation covering, and exceeding [ the assembly cohesive force of the (iv) label ]-adhesive strength between pressure sensitive adhesive and base material with which label is prepared \*\*.

[0014] Although a tamper indication label contains the tamper indication display label proving the payment for entrance in the park of an exhaust air trial where the document case, the computer disk drive, the door, and the file cabinet were sealed and demanded, or passage, it fits especially the wide range use that is not limited to these.

[0015]

[Elements of the Invention]

or [ that the contrast-stretching covering 50 dissociated from the surface element material 20 in the field processed by the exfoliation covering 30, and displayed the image by which a label 10 is defined by that by 30 layers of exfoliation covering as "activation", and Peel of the label 10 was carried out from the base material 100 when using for explaining the condition of the definition label 10 ] -- or it says offering a visual proof of having been removed.

[0016] The attraction between different base materials [ like the attraction between the pressure sensitive adhesive 60 on the attraction during the surface element material 20 and 30 layers of exfoliation covering in the tamper indication label 10 of this invention and a label 10 and the base material 100 with which the label 10 was formed ] "whose adhesion" is which can carry out microscopic observation is said.

[0017] "Coherent" is the mutual attraction which can be observed microscopically and, thereby, the mutual attraction ("assembly cohesive force") of the various layers for example, in the tamper indication label 10 which contributes to the one-configuration of a label 10, and the mutual attraction between the molecule elements in the monolayer which contributes to the inclination mutually held by making a layer into one ("independent coherent") are mentioned.

[0018] "Surface element material" means the layer of the ingredient which gives mainly structural integrity to a label 10. Generally, the surface element material 20 is a base layer which offers a label 10 by being

processed in other layers. One presentation usually used as surface element material 20 is the film of polyethylene terephthalate.

[0019] "Light transmission nature" means the property which penetrates sufficient light so that an image may appear through them by the eye which is not assisted. Especially with light transmission nature, although transparence and translucence are included, it is not limited to these.

[0020] The constituent label 10 has surface element material, exfoliation covering, and a pressure sensitive adhesive at least. Other layers are arranged between surface element material and exfoliation covering or between exfoliation covering and a pressure sensitive adhesive, and it deals in them. In a desirable mode, a label 10 contains the surface element material 20, the exfoliation covering 30, the primer covering 40 of arbitration, the contrast stretching covering 50 of arbitration, a pressure sensitive adhesive 60, and the continuation layer of the separator 70 of arbitration. Or this continuation is made to change by rearranging the primer covering 40 of arbitration between the surface element material 20 and the exfoliation covering 30 or between the contrast stretching covering 50 and a pressure sensitive adhesive 60, and it deals in it. [0021] As stated to the summary of invention of this specification, the exfoliation covering 30 is based on the tamper indication label 10 separated from the surface element material [ not the adhesives 60 of a label 10 but ] 20 side of a label 10 including the surface element material 20 of a specific array, the exfoliation covering 30, the contrast stretching covering 50, and the specific array of adhesives 60. Moreover, these limitation is not the intentions which are offered only in order to offer the character of invention, and a significant indication, and restrict the visual field of this invention.

[0022] The cooperative interaction between each components of a label 10 is needed for suitable activation of the tamper indication label 10. Therefore, the component should be chosen with the suitable consideration given by the interaction-contribution offered by the constituent. For example, the surface element material 20 should be chosen so that suitable activation of a label 10 may be attained in consideration of the bond strength to the bond strength between other layers of the label 10 between the surface element material 20 and the exfoliation covering 30. Furthermore, other elements may influence the engine performance of the label 10 containing the phase confrontation product of the surface element material 20 covered with the exfoliation covering 30 and the primer covering 40.

[0023] surface element material -- the surface element material 20 is a light transmission nature polymer film which fully has reinforcement and endurance preferably. The surface element material 20 should contribute to the structural integrity of a label 10 most, and should maintain light transmission nature during the anticipated use of a label 10, and cruel use. In the desirable mode, the label 10 should be flexibility enough, as deformed along the irregular front face of a base material 100 in which it is prepared. When meaning use of a transparent base material 100 like a windowpane, the opaque surface element material 20 can be used so that a label 10 may be located easily.

[0024] The desirable surface element material 20 is biaxial-stretching polyethylene terephthalate. It is for those toughness, endurance, moisture resistance, dimensional stability, and the outstanding transparency. Cellulose acetate, a polycarbonate, polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and other polyolefines are contained in the ingredient of other desirable surface element material 20.

[0025] When the next layer (40 layers of for example, primer covering) of an ingredient pastes up with the surface element material 20 by the weak force more remarkable than the bond strength pasted up on the surface element material 20 and is separated from the primer covering 40, the exfoliation covering exfoliation covering 30 is one which offers the message (as opposed to one which is offered on the label 10 which is not activated of visual displays) which looks clear of ingredients, and it deals in it. However, the bond strength pasted up on the surface element material 20 should have the enough exfoliation covering 30 to prevent premature activation (for example, removal from the separator 70 of a label 10) of a label 10. [0026] Generally, the typical exfoliation covering 30 can offer desired adhesive reduction in the thickness of about 100-300nm.

[0027] A fluorination chemical, polyvinyl alcohol, silicone, and a wax are contained in an ingredient desirable as exfoliation covering 30. The exfoliation covering 30 is suitably formed in a solvent system like the solution of the polyvinyl alcohol in the cosolvent system of isopropanol and deionized water. [0028] Although used as exfoliation covering 30, especially the desirable ingredient is marketed with the trademark of "Scotch whisky TM" Y-110 and Y-112 from cent pole and Minnesota mining [ of Minnesota ] -, and - MANIFAKUCHUA ring company. "Scotch whisky TM" Y-110 and the Y-112 exfoliation covering 30 can be applied good, when it thins with the cosolvent system of the water of 75 volume %, and the isopropyl alcohol of 25 volume %. "Scotch whisky TM" Such diluted solution of Y-110 and the Y-112 exfoliation covering 30 has #2 ZAN cup viscosity for about 20 - 25 seconds in 32 degrees C.

[0029] In order to offer the powerful adhesion between the surface element material 20 of the primer covering label 10, and the contrast stretching covering 50, the primer covering 40 of arbitration can be used. In such a situation, when the specific surface element material 20 and the contrast stretching covering 50 have powerful mutual adhesion mutually, the primer covering 40 can be omitted.

[0030] If an example is taken by the function meant, to both the surface element material 20 and contrast stretching covering 50 ingredient, primer covering 40 desirable ingredient will be an ingredient which can offer powerful adhesion, and will be sold. Therefore, it depends for selection of the covering material which can be permitted on the specific surface element material 20 and contrast stretching covering 50 ingredient which are used in a label 10.

[0031] The commercial "Scotch whisky TM" Y-"surfboard REXX-RAMU TM" varnish is especially contained in a desirable ingredient using as primer covering 40, when the contrast stretching covering 50 is a vacuum evaporationo metal from cent pole and Minnesota mining [ of Minnesota ] -, and -

MANIFAKUCHUA ring company. [ of 120 and liver ton, and Dell-BAL ink / of New Jersey / - and - color company to marketing ]

[0032] The thickness of the primer covering 40 should be enough to offer the continuation front face which covers the imaging stratum disjunctum 30 and can form the contrast stretching covering 50 on it. The inclination to offer the ghost image which is not desirable on a label 10 has inadequate covering. Generally, the 4 to 6 times as much thickness of covering as the exfoliation covering 30 is effective for offering desired covering.

[0033] Since the visibility of the tamper indication message on the contrast stretching covering label 10 is increased, the contrast stretching covering 50 of arbitration can be incorporated into a label 10. The contrast stretching covering 50 offers the image which looks clear, when the contrast stretching covering 50 is separated from the surface element material 20. With it, the contrast stretching covering 50 displays the protrusion image defined by the exfoliation covering 30, after a label 10 is activated by this attribute. [0034] One which can offer such contrast visibility of ingredients can be used as contrast stretching covering 50. Pigment-ized covering, a color, a toner, and a vacuum evaporation metal are contained in contrast stretching covering 50 desirable ingredient.

[0035] Especially contrast stretching covering 50 desirable ingredients are altitude reflexibility ingredients, such as aluminum, copper, gold, iron, silver, and zinc. Thin destruction nature covering of such an ingredient can be easily prepared in a label 10 with the usual vacuum evaporationo technique. A vacuum evaporationo ingredient may oxidize between vacuum evaporationo. When the contrast stretching covering 50 is a metal, thickness of covering should be made sufficient thickness to make preferably light transmission nature of the contrast stretching covering 50 into less than 1% less than 2%. In an example, in order that covering of vacuum evaporationo aluminum with a thickness of 10-25mm may attain a desired property, it is typically useful. There is an inclination to offer unsuitable vision contrast, by the thickness which offers the light transmission nature exceeding about 2%.

[0036] Flexo graph printing is carried out and the manufacture approach surface element material 20 is sold at exfoliation covering 30 like cosolvent dilution "Scotch whisky TM" Y-110 solution. The exfoliation covering 30 offers sealing on the surface element material 20 by being printed. An example (shown in drawing 7) of desirable sealing is the repeat pattern of "VOID." This word is about 10mm in height of about 4mm, and die length, and level spacing of spacing is about 5mm, and the vertical separation between character strings is about 7mm (main pair core measurement). Setting in the example shown in drawing 7, the exfoliation covering 30 is a wrap about the surface area of about 30% of surface element material 20. [0037] It dries with a conventional means like for example, a jet dryer, and the printing exfoliation covering 30 offers desiccation covering with a thickness of about 200mm.

[0038] Primer covering (for example, "Scotch whisky TM" Y-120) subsequently About 700mm in field top thickness which carries out flow covering on the exfoliation covering surface material 20, and is dried with a conventional means like a jet dryer, and has the exfoliation covering 30 And desiccation covering which forms a comparatively continuous flat front face on the exfoliation covering front face with a field top thickness [ without the exfoliation covering 30 ] of about 900mm of the surface element material 20 is formed.

[0039] Subsequently, the dried primer covering surface material 20 is rolled round and made into a "huge" roll in order to convey to the location left for forming contrast stretching covering 50 like a metaled vacuum evaporationo layer.

[0040] The huge roll of the primer covering surface material 20 is less than about 0.0005torr, is decompressed, is supplied in the rate of about 200 feet per minute (a part for 61m/) through the heating

vacuum chamber of the steamy coating machine which has evaporation aluminum, and is sold at an example. It migrates to the whole exposure front face of the primer covering 40, and the comparatively flat front face of aluminum is vapor-deposited in the thickness (it measures using electric resistance) of about 10-25mm. Subsequently, thickness is determined for this as light transmission nature (0.13% - 0.5%). Subsequently, the aluminium coating surface element material 20 is rewound by the "huge" roll for transportation before preservation and spreading of adhesives 60, and it deals in it.

[0041] The pressure sensitive adhesive 60 desirable although used for the tamper support label 10 of pressure sensitive adhesive this invention needs to have much physical and chemical property, and the following are contained in this. (i) Sufficient bond strength to prevent Peel which the label 10 from a base material 100 does not mean after being \*\* made the natural force for a long period of time, (ii) Although it is enough for making it dissociate from one of the covering in which it laminated 30 layers of imaging exfoliation covering directly (namely, the surface element material 20, the primer covering 40, the contrast stretching covering 50, or adhesives 60) In adhesive strength inadequate for separating the various layers in the field which is not processed by the exfoliation covering 30, and (iii) removal from a base material 100 Relation of the adhesive strength and cohesive force into which 30 layers of exfoliation covering of a label 10 can be made to separate from one of the layers of other which paste a label 10 and are held. Furthermore, a pressure sensitive adhesive 60 is easily removed from a base material 100 without using a solvent or a mechanical means in the situation of the adhesion imprint to the base material 100 in removal of a label 10. [0042] It depends for selection of the optimal adhesives 60 on many elements containing the specific base material 100 with which other layers and labels 10 in a label 10 are prepared.

[0043] Although bridge formation acrylate adhesives, block-copolymer adhesives, and gum resin adhesives are contained especially in the useful adhesives 60, it is not limited to these.

[0044] Synthetic rubber like polyisoprene; natural rubber; and a synthetic block copolymer is included in the gum resin adhesives 60. The useful synthetic block copolymer is marketed from a selling agency like a shell chemistry company, and styrene-isoprene-styrene (for example, 1107) and styrene-butadiene rubber (for example, 1657) are contained. The gum resin adhesives 60 may contain a solid-state and/or liquid adhesionized resin, an antioxidant, a filler, and other usual rubber additives.

[0045] Adhesives 60 are covered from a solvent or are blended as hot melt adhesive. Combination and covering of the such type adhesives 60 are explained to the various official reports containing U.S. Pat. No. 3,239,478 to HARAN, and are known by this contractor.

[0046] The pressure sensitive adhesive 60 especially desirable although used for various glass, such as an aircraft, an automobile, a boat, and a vessel, a metal, and a plastics member is the bridge formation copolymer of (a) hydrophobic acrylate monomer (monomer A), (b) hydrophilic-property ethylene nature partial saturation monomer (monomer B), and (c) mono-ethylene nature partial saturation cross linking agent (monomer PX). Preferably, PX monomer is a photosensitive cross linking agent effective for making a copolymer construct a bridge in exposure to UV irradiation. such adhesives 60 -- the [ to Ulich / United States patent ] -- it is indicated by 4,737,559 (these are transferred to cent pole and Minnesota mining - and - MANIFAKUCHUA ring company.) to Re No. 24,906, and Keller and others. However, such a pressure sensitive adhesive 60 denaturalizes by removing the conclusion agent of a chain from polymerization mixture, and it deals in it.

[0047] The property and the description of adhesives 60 constituent of this invention are based on the cooperative interaction of each various components. Therefore, the attribute contributed and/or influenced by each component of each does not necessarily show the attribute held with adhesives 60 final constituent. Therefore, such explanation should be used only as reference for the attribute which should be examined carefully [ when choosing other components of a constituent ] only as a general inclination. [0048] The monomer A monomer A is a hydrophobic acrylate monomer, and contributes to the viscoelastic property of a copolymer. This monomer is chosen from the group which consists of the acrylic acid or methacrylic ester of mixture of alcohols whose carbon atomic number which has 12 carbon atoms from average 4 [ about ] is not the 3rd class of 1 to 14 per the acrylic acid of the alcohol whose (i) carbon atomic number is not the 3rd class of 4 to 12 or methacrylic ester, and (ii) alcoholic molecule. In a useful acrylic acid and methacrylic-acid alcoholic ester Although not limited to this, especially 1-butanol, 1-pentanol, 3-pentanol, 2-methyl-1-butanol, 1-methyl-1-butanol, 1-methyl-1-pentanol, 2-methyl-1-pentanol, 3-methyl-1-pentanol, The acrylic acid and methacrylic ester of a 2-ethyl-1-butanol, 2-ethyl-1-hexanol, 3 and 5, and 5-trimethyl-1-hexanol, 3-heptanol, 2-octanol, 1-decanol, and 1-dodecanol are contained.

[0049] About 90 - 95% of the weight of the monomer A is preferably contained in a copolymer about 75 to 98% of the weight on the basis of the total weight of all the monomers in a copolymer.

[0050] The monomer B monomer B will be a comonomer with a glass transition temperature higher than the homopolymer of Monomer A for reinforcement, if it is made into a homopolymer. As an example of a suitable comonomer to use it as a monomer B, although not limited to this, an acrylic acid, n-vinyl pyrrolidone, an itaconic acid, acrylamide, and methacrylamide are contained especially.

[0051] About 5 - 10% of the weight of the monomer B is preferably contained in a copolymer about two to 25% of the weight on the basis of the total weight of all the monomers in a copolymer.

[0052] The monomer PX for monomer PX bridge formation for bridge formation is a mono-ethylene nature partial saturation cross-linking monomer in which copolymerization is possible. An ethylene nature partial saturation radical is copolymerized with Monomers A and B, and forms the frame of a macromolecule chain. PX monomer can expose and construct a bridge over UV irradiation or an electron ray particle, after applying adhesives 60 on a base material preferably.

[0053] Desirable PX monomer is mono-ethylene nature partial saturation aromatic ketone. Such PX monomers absorbing exposure ultraviolet rays, and forming 3-fold term excitation state by intersystem crossing is known. A hydrogen radical is drawn out from a giant-molecule chain, it leaves a free radical site, it joins together, and the molecule in an excitation state forms bridge formation. The semi--pinacol radical on aromatic ketone also generates bridge formation.

[0054] The hydroxyl which is in an alt.location to the carbonyl group on an aromatic series ring blocks the capacity for aromatic ketone to promote bridge formation. Therefore, an aromatic ketone monomer must be aromatic series without alt.hydroxyl, in order to be very effective as a photosensitive cross linking agent. [0055] Suitable PX monomers are: [0056] expressed with the following general formula.

[0057] R is the low-grade alkyl group or phenyl group which may be permuted with the halogen atom, the alkoxy group, or hydroxyl of a number beyond one piece or it among a formula. However, when R is the phenyl group of a hydroxyl permutation; X which must be meta or the para position hydroxyl (an unit or plurality) to aromatic series carbonyl A halogen, It corrects and; Y which is an alkoxy group or hydroxyl and it must be the location of meta or Para to aromatic series carbonyl in the case of [ whose ] hydroxyl is a divalent connection radical. desirable -- covalent bond, an oxygen atom (-O-), and the amino group (-NR1-) R1 [ however, ] -- a hydrogen or low-grade alkyl, and oxy-alkyleneoxy radical (-O-R2-O-) however, R2 is an alkylene group -- a carbamoyl alkyleneoxy radical (-O-R2-O-(O)-N-(R1)-R3-) However, R3 is covalent bond or an alkyleneoxy radical, for example, -R2-O-,;Z is the alkenyl or an ethylene nature partial saturation acyl group, and; and n are the integers from 0 to 4.

[0058] Especially desirable PX monomers are acryloxy benzophenones, for example, 4-acryloxy benzophenone.

[0059] About 0.025 - 0.5% of the weight of PX monomer is preferably contained in a copolymer about 0.01 to 2% of the weight on the basis of the total weight of all the monomers in a copolymer. If there are few PX contents than about 0.025 % of the weight, the cohesive force of adhesives 60 will decrease, and on the other hand, if PX content is larger than about 2 % of the weight, the adhesive inadequate adhesives 60 will be made.

[0060] It depends for the thickness of the pressure sensitive adhesive 60 which makes a desirable property and a desirable property the optimal on some factors containing the specific base material 100 with which the specific adhesives 60 and the specific label 10 which are used are attached. Generally, in the case of about 0.023-0.08mm, the thickness of adhesives 60 is preferably obtained for the most excellent engine performance about 0.013-0.13mm. When according to the example adhesives 60 were the types indicated above and it was the rear position lamp of the automobile as for which the base material 100 carried out polymer covering, and the thickness of a pressure sensitive adhesive 60 was about 0.05mm, we discovered that optimum performance was obtained.

[0061] A pressure sensitive adhesive 60 is protected from dirt, and in order to prevent that a label 10 adheres transportation, storage, and while dealing with it, the separator 70 for protection may be stuck on adhesives. Although the separator 70 is enough to prevent separating without a liner meaning, it must be pasted up on the adhesives 60 which are not so strong as a liner 10 is previously torn while removing a separator 70. [0062] The spreading pressure sensitive adhesive 60 of adhesives is applied to a label material by applying

this directly on a label material, applying on a separator 70, and laminating adhesives 60 for a label material with a laminator. The polyester film and paper which applied removers, such as silicone, epoxy silicone, and a perfluoro polyether, are contained in the suitable separators 70.

[0063] Other approaches of applying adhesives 60 to a label 10 are the approaches of applying adhesives 60 to a separator, and creating an imprint tape, and imprinting the pressure sensitive adhesive 60 on an imprint tape to a label 10 using a standard lamination technique.

[0064] Another substituting method which applies adhesives 60 to a label 10 is the approach of applying adhesives 60 to the 1st field of carrier Webb who applied the suitable adhesives for the 2nd field previously, and creating a double-sided covering tape. A double-sided covering tape is laminated to a label 10 so that the 2nd field of the tape which subsequently carried out double-sided covering may carry out a glued connection to a label 10, and since it attaches a label 10 to a base material, it can take out the adhesives of the 1st page of a tape to a table.

[0065] <u>Drawing 7</u> shows the top view of the label activated, and the field of a contrast stretching layer on which exfoliation covering is drawn in the alphabetic character of VOID in it is spoiled eternally.

[0066] <u>Drawing 8</u> is the cross-sectional view of <u>drawing 7</u>, and although a contrast enhancement layer is distorted and is destroyed there, it is because it was pulled by the adhesive strength [ as opposed to a base material by the way ] of a pressure sensitive adhesive of the field which printed exfoliation covering of a label. Since a contrast enhancement layer is not a flat surface any longer, the field which light penetrates a label in the field in which the contrast enhancement layer has broken scatteringly, and does not have exfoliation covering on the other hand has stopped at the sound condition, and is opaque. Moreover, the pressure sensitive adhesive has produced irreversible elastic deformation, and is not a flat surface any longer.

[0067] As shown in the graph of  $\frac{drawing 9}{drawing 9}$ , the useful pressure sensitive adhesive 60 is as follows. (i) When the Peel adhesive strength is to 50 N/dm, the Peel adhesive strength is smaller than about 75 N/dm, and the Peel adhesive strength has [ the Peel (iii) adhesive strength ] a \*\*\*\* modulus equal [ a \*\*\*\* modulus is larger than about 200 KPa(s), and ] to x(0.0442) (\*\*\*\* modulus)+ (40.85) at the time between about 200 KPa(s) and 750KPa(s) from about 50 N/dm when (ii) \*\*\*\* modulus is larger than 750KPa(s) between 75N/dm(s). The relation of the Peel adhesive strength \*\*\*\*\* modulus about some of adhesives 60 currently indicated by the term of the example of this specification is plotted to  $\frac{drawing 9}{drawing 9}$  is shown below.

```
[0068] The notation of drawing 9
[0069]
[Table 1]
□ アクリレート-SS
                      ◇ アクリレート-Ai
〇 アクリレート-GI
                      Δ アクリレート-PP
田 クラトン-SS
                        クラトン-AI
⊕ クラトン-GI
                        クラトン-PP
ポリイソプレン
                        エス・ビー・アール(SBR)
                      •
  967
2 965
◆ ジー・エム・エス(GMS)263-0.75%
 ジー・エム・エス(GNS)263-1%
```

[0070] An excellent result is obtained using the pressure sensitive adhesive 60 which generally has a larger \*\*\*\* modulus than about 275 KPa(s) and a desirable larger \*\*\*\* modulus than about 300 KPa(s). In addition, the pressure sensitive adhesive 60 should have the magnitude of Peel adhesive strength sufficient although [ desirable and smaller than about 70 N/dm / activating a label 10, when removed by the most desirable force smaller than about 65 N/dm ] it is smaller than a decimeter about 75 Ns (N/dm) /in application to the base material 100 which should be attached to it of a label 10.

[0071] The \*\*\*\* modulus of adhesives 60 offers the general scale of the condensation reinforcement of adhesives 60, i.e., internal reinforcement. The rose which can kick does not have the relation of a between to condensation reinforcement (measured as a \*\*\*\* modulus), and the Peel reinforcement (measured as Peel adhesive strength) at the thing for which it has sufficient condensation reinforcement to overcome the adhesive strength to a base material 100 when a label 10 is removed, and adhesives 60 use neither a solvent nor an exfoliation instrument and which is removed finely but. When the Peel reinforcement measured as

Peel adhesive strength is removed from a base material 100 as suitable adhesives 60, it should be enough to guarantee activation of a label 10, and it should have the condensation reinforcement which exceeds the Peel adhesive strength in an effective amount which it is finely rubbed [ amount ] from a base material without using an instrument and a solvent after removing a label 10, and does not make any adhesives remain on a base material 100, either. The condensation reinforcement of adhesives 60 is preferably effective for preventing that win the Peel adhesive strength and adhesives 60 shift to a base material 100 partially from a label 10.

[0072] Since it is difficult to keep general the desirable relation between the Peel reinforcement and condensation reinforcement since condensation reinforcement is usually too low, the adhesives 60 with the Peel reinforcement strong against the degree of pole (generally for a pressure sensitive adhesive 60, it is a desirable property) are not permitted. Similarly, since it tends to become discontinuous silverfish, it tends to dissociate and the adhesives 60 with low condensation reinforcement tend to leave the residue on the base material 100, generally they are not desirable.

[0073] There is required Peel adhesive strength, relation is satisfied between the Peel adhesive strength and condensation reinforcement, and as long as it maintains a label 10 at the condition of having adhered to the front face until adhesives 60 remove applying the force, the low Peel adhesive strength may also be permitted.

[0074] If a picture does not block the condensation relation between the required adhesives 60 and each layer, a busy picture may be printed after the surface element material 20 or the primer paint 40 at the surface element material 20 at arbitration. If it is not light transmission nature, a picture must be limited so that a tamper indication message may not disappear completely. On the other hand, in the case of light transmission nature, a picture may be the same magnitude as a label 10.

[0075] The radical polymerization of the polymerization method monomers A, B, and PX is carried out, and they form the precursor of this invention which constructs a bridge after that and serves as adhesives 60. [0076] The monomer of Emulsions A, B, and PX can also add and carry out the aquosity emulsion polymerization of the emulsifier suitable for monomers and the polymer to generate. Various emulsifiers can obtain easily from many feeders. the quite extensive list of emulsifiers which can come to hand as goods --: written by MAKUCHIEON (McCutcheon) -- "data JIENTSU- and - EMARUJIFAIAZU (Detergents & Emulsifiers)"; North American publication (North American Edition) and \*\* It appears in the volume (1993). Selection of a suitable emulsifier to use it for the emulsion polymerization of an adhesives polymer is within the limits which this contractor can perform enough.

[0077] The polymerization reaction agent in which the water to be used contains Monomers A, B, and PX, besides a polymerization initiator, and the polymer chain which the polymerization started must be sufficient amounts to be able to contact closely. Generally, the amount of the water for completing a polymerization substantially in rational time amount is about 30 - 80 % of the weight to the total quantity of a reaction agent and water.

[0078] the required molecular weight (preferably about 2,000,000-3,000,000) of a polymer obtains -- having -- it is -- the polymerization of monomers may be performed by the approach of others, such as a suspension polymerization besides an emulsion polymerization, and a bulk polymerization, learned well.

[0079] A standard polymerization initiator like suitable radical initiators and redox initiators can perform the polymerization of a monomer which carried out polymerization initiator emulsification. Many a free radical and redox initiators are well known for the industrial field. The example of the initiator suitable for using it by this invention is the initiator indicated by the U.S. reissue patent No. 24,906 published to Ulich (Ulrich). Although not limited by it to the suitable initiators activated by heat, an azo compound like a 2 and 2'-azo-screw (isobutyronitrile), t-butyl hydroperoxide, a benzoyl peroxide, and cyclohexanon peroxide are contained especially. A suitable redox initiator is the combination of potassium par sulfate and a sodium BISURU fight. In order to start a polymerization, generally about 0.01 - 0.5% of the weight of an initiator is preferably effective about 0.01 to 1% of the weight per total weight of all the monomer kinds in a polymer. [0080] You may apply in the state of emulsification of (i) origin, and (ii) desiccation is carried out, it may re-distribute to a suitable solvent and solvent spreading may be carried out, or (iii) it may dry and covering and the desiccation adhesives 60 may carry out hot melt spreading using the hot melt coating machine used as goods.

[0081]

[Test protocol] The Peel adhesive strength (PA) of the Peel adhesion pressure sensitive adhesive laminates adhesives in the polyester film of 0.051mm thickness, and cuts and measures the film which carried out adhesives spreading to a 2.54cmx12.7cm strip of paper. And one of the adhesives strips of paper is put in

into the adhesives receptacle (engagement) equipped with one of the panels of the following table, and through [ of the 2kg roller ] is carried out once, and a panel is pressurized. The pressure by the hand is not applied to a roller during actuation.

[0082] SS Bright annealing-ized 304 stainless steel AL of the dimension of :5.08cmx12.7cmx8 gage : Aluminum of a 5.08cmx12.7cmx0.16cm dimension which carried out embossing in the die-length direction and which was anodized finely [purchase from the Vincent metals company (Vincent Metals, Inc.) in Minnesota and Minneapolis]

GL: 5.08cmx12.7cmx0.64cm soda lime float glass PP: 5.08cmx12.7cmx0.48cm polypropylene finished smoothly [purchase from precision punch - in Minnesota and Minneapolis, and - plastics company (Precision Punch and Plastics)]

[0083] And the strip of paper and the panel performed fixed time amount conditioning at 21 degrees C. Next, the polyester liner with which a grip and the other end carried out adhesives spreading of the end of the panel which carried out conditioning by the jaw of the tension test machine (Instron model No.1122) bottom is held by the upper jaw, and the polyester strip of paper which carried out adhesives spreading is pulled at the include angle of 180 degrees C from a panel. Subsequently, two jaws are pulled apart at the rate of 30 cm/min, and the Peel adhesive strength is recorded in the unit of N/dm.

[0084] The \*\*\*\* modulus (TM) of a \*\*\*\* modulus pressure sensitive adhesive is measured by the approach shown in ASTM D-882 which carried out the partial change as shown below. The laminating of the adhesives of thickness known is carried out among two sorts of separators, and the sample is cut to a 2.54cmx12.2cm strip. A strip is attached in opening of the 5.1cmx10.2cm rectangle of a pasteboard frame by the following actuation. (i) Put the frame on a separator and the double-sided covering tape (Scotch whisky (SCOTCHR) brand 665 double KOTIDDO tape (Double Coated Tape)) of the die length (ii) Existing is stuck on a frame along the edge where opening is short. One of separators is removed from an adhesives sample. (iv) adhesives sandwiches (iii) To opening It arranges so that an adhesives front face may face a frame and the end edge which touches with a double-sided covering tape and adhesives. And dry ice is used, when it is necessary to press down the end edge of (v) adhesives sandwiches and to attach to a double-sided covering tape firmly and Peel needs to be carried out to (vi) completeness. The separator which remains is carefully removed from an adhesives sample, and a masking tape is applied to the edge of the adhesives sample in contact with a double-sided (vii) covering tape, and (viii) a frame and the stuck adhesives are removed from a separator.

[0085] It attaches in the jaw (jaw) of the tension tester (Instron (INSTRON) 1122 mold) which carried out the jaw (jaw) which left the adhesives sample in a frame 10.2cm with \*\*, and it arranges so that only the part of the frame to which the adhesives sample was attached in the jaw may be bound tight. Subsequently, the both-sides side of a frame is cut, the jaw is detached, and only an adhesives sample is pulled.
[0086] Subsequently, a jaw is detached the rate for 12.7cm/, and the force committed to the strain gage is measured as a function of time amount, and is recorded. It calculates by the formula (1) having shown below the stress which joined the adhesives sample.

sigma = /(force) (sample width-of-face x sample thickness)

[0087] Distortion which joined the adhesives sample is calculated by the formula (2) shown below. U = / (jaw variation rate) (initial jaw spacing) \*\*\*\* modulus is the inclinations in early stages of sigma/U which has the value of a kilo pascal (KPa) display. The shown \*\*\*\* modulus is the average of 2 or 3 samples.

[0088] The engine performance of a label measured as label engine-performance activation and an adhesives coherent function (i) Apply a label to a smooth glass base material, and acupressure is applied to the (ii) label. Stabilize a label for about 10 minutes and each (iii) label is removed from a panel about 1-2cm. (iv) Initial-activity-izing and the adhesives coherent of a label are recorded, and the (v) label is measured by carrying-out [ for 24 hours ]-at following test condition:-30.0 degree-C(low temperature test) 21.0 degree-C (room temperature trial) 65.6 degree C (elevated-temperature trial)-condition adjustment;

[0089] Subsequently, Peel of the remaining part of a label is carried out from a glass base material by hand at the Peel include angle of about 90 degrees of the label held at condition adjustment temperature, and a glass base material.

[0090] In addition, the various samples which carried out condition adjustment at -30 degrees C and 65.6 degrees C are returned to a room temperature, and Peel of the remaining part of a label is carried out from a glass base material.

[0091] Paying attention to the following performance characteristics, it recorded to the test sample.
[0092] Destruction Yes: When Peel of the label was carried out from the base material and a void message

is seen.

No: When Peel of the label is carried out from a base material and a void message is not seen.

[0093] Void imprint Yes: When some void messages from a label are imprinted by the glass base material.

# When the void message of approximate value is imprinted from a label by #:% display to a glass plate.

No: When it did not leave residue on the glass plate but a label is removed as a single unit.

[0094] A desirable mode is removed as one (No). However, what leaves residue on a glass plate (## or Yes) is permitted when residual adhesives are easily removed by friction removal trial.

[0095] Friction removal Yes (rub removal): When the residue of the adhesives which remained on the glass plate after removing a label completely, or a label material removes without dirt easily by rubbing with a finger at a room temperature.

S: When it is difficult some to remove if the residue of the adhesives which remained on the glass plate, or a label material rubs with a finger and they become dirty, after removing a label completely.

SS: After removing a label completely, if the residue of the adhesives which remained on the glass plate, or a label material rubs with a finger, it can remove very much only with the help of dirt and an extra jacket (scraping) instrument, or a solvent.

[0096]

[Explanation of a sample]

the Scotch whisky (SCOTCHR) brand 8071 tamper in decay tee of Minnesota mining [ of label material (Lblstk) X= Minnesota St. Paul (St.Paul) ] -, and - MANYUFAKUCHUA ring (Minnesota Mining & Manufacturing) company to marketing -- SIG - polyester film (Tamper Indicating Polyester Film). the Scotch whisky (SCOTCHR) brand 8074 tamper in decay tee of Minnesota mining [ of Z= Minnesota St. Paul (St.Paul) ] -, and - MANYUFAKUCHUA ring (Minnesota Mining & Manufacturing) company to marketing -- SIG - polyester film (Tamper Indicating Polyester Film).

[Experiment]

Preparation example A-J of a pressure sensitive adhesive (ADH), and Q1 - Q2 pressure sensitive adhesive It removes not using chain transfer agent t-dodecyl mercaptan. Ulich It is given to (Ulrich). Minnesota St. Paul The approach of an indication in the example 5 of the U.S. reissue patent No. 24906 transferred to Minnesota mining [ of (St.Paul) ] - and - MANYUFAKUCHUA ring (Minnesota Mining & Manufacturing) company is followed. It prepared according to the acrylic-acid iso octyl monomer of the 94 sections, the acrylic-acid monomer of the six sections, and the emulsion polymerization of the acrylic oxy-benzophenone (it supplies as the 26 % of the weight solid content solution 1.54 of ethyl acetate section of an acrylic oxy-benzophenone) of the 0.4 sections. Till completion of a polymerization process, the emulsion was dried and the solid pressure sensitive adhesive was produced. Subsequently, hot melt covering of the transparence polyester mold release liner was carried out for the adhesives on the silicone which covered adhesives A-E to 0.025mm thickness, and covered adhesives F-J to 0.051mm thickness. Subsequently, the adhesives were exposed to the medium-voltage mercury arc lamp in various reinforcement and the amount of gross energy were measured using UVIMAP 365H.P.1 commercial mold from EIT of Virginia Stirling (Sterling). The reinforcement and the amount of gross energy were shown in Table 1.

[0098] On the transparence polyester separator which carried out silicone covering of the adhesives Q1 (0.025mm thickness) and Q2 (0.051mm thickness), hot melt covering was carried out and ultraviolet-rays light did not irradiate 0.025mm and 0.051mm thickness, respectively.

[0099] The \*\*\*\* modulus of the adhesives and the Peel adhesive property were examined, and the result was shown in Table 1.

[0100] The label constituent, and the engine-performance example 1 - 20 tamper-indication label were constituted by carrying out a laminating to the various adhesives which indicated the label materials X and Z to Table 1, as shown in Table 2. Subsequently, the label engine performance of the label was examined according to the test report shown in this specification, and the test result was shown in Table 2. the data shown in Table 1 and 2 -- (i) -- desirable adhesives It has suitable cohesive force (it measures as a \*\*\*\* modulus) without the superfluous Peel adhesive property to various base materials. (ii) the bridge formation acrylate adhesives which have suitable cohesive force (it measures as a \*\*\*\* modulus); in which the label which is suitable for use of the tamper indication label of this invention, and (iii) was examined in the Examples 16t-20t has destruction of the good plastics in low temperature, and a friction removal property -- things were shown.

[0101] Examples 16-20 and C4 were examined by the rear position lamp of an automobile at the low

temperature from which destruction of a label is likely to arise most. The test result was shown in Table 2 by the display of Examples 16t-20t and C4t.

[0102] For the example C1 of comparison - C4 comparison, the tamper indication label was constituted by carrying out a laminating to the adhesives Q1 and Q2 which indicated the label materials X and Z to Table 1, as shown in Table 2. Subsequently, the label engine performance of the label was examined according to the test report shown in this specification, and the test result was shown in Table 2.

[0103] For the example C5 of comparison - C7 comparison, the tamper indication label was constituted by carrying out the laminating of the label materials X and Z to the pressure sensitive adhesive imprint tape of a commercial Scotch whisky (SCOTCHR) brand from Minnesota mining [ of Minnesota St. Paul (St.Paul) shown below ] -, and - MANYUFAKUCHUA ring (Minnesota Mining & Manufacturing) company, as shown in Table 2.

[0104] The PSA imprint tape of the PSA imprint tape example Q7:965 Scotch-whisky (SCOTCHR) brand of the PSA imprint tape example Q6:467 Scotch-whisky (SCOTCHR) brand of an example Q5:967 Scotch-whisky (SCOTCHR) brand [0105] The adhesives on these tapes are typical acrylate adhesives which have a low tensile modulus and high adhesiveness. Subsequently, the label engine performance of the label was examined according to the test report shown in this specification, and the test result was shown in Table 2. [0106] On the shaking table, the adhesives constituent and the engine-performance pressure sensitive adhesive added adhesive grant resin and a catalyst, when requiring, and they prepared them by dissolving a base material polymer in toluene. while examples 25-28 and the adhesives constituent of 37-44 are 10 % of the weight of solid content -- examples 21-24 and 29- the adhesives constituent of 36 and 45 is 30 % of the weight of solid content. The amount of the base material polymer contained in various adhesives constituents, adhesive grant resin, and a catalyst was shown in Table 3.

[0107] The adhesives were covered with 0.025mm in desiccation thickness, and 0.051mm on the surface material Z to the Peel adhesive property of adhesives, and the trial of the label engine performance. [0108] The base material polymer, the adhesive grant resin, and the catalyst which were used for combination of adhesives were shown below. [0109]

[Table 2]

An example The polymer base A tackifier 21-24 ShellChemical company An exon chemical company from (Shell Chemical Company) (Exxon Chemical Company) from -- marketing Commercial Clayton 1107 (KratonTM) S KOREZU (EscorezTM) 1310LC Styrene-isoprene-styrene 25-27 THE Goodyear tire - and -Exon chemical company Lavar company (from The Goodyear (Exxon Chemical Company)) [commercial] From Tire & Rubber Company \*\* S KOREZU (EscorezTM) 1310LC The commercial nuts in 2200 (NatsynTM) Polyisoprene 28 B.F. good rich company Nothing (Goodrich Company) to marketing AMERI pole (AmeripolTM) 1011A Styrene butadiene rubbers 29-36 ShellChemical company An exon chemical company from (Shell Chemical Company) (Exxon Chemical Company) from -- marketing Commercial Clayton (KratonTM) 1107 S KOREZU (EscorezTM) 1310LC Styrene-isoprene-styrene 37-39 ShellChemical company From a fire stone (Firestone) city from (Shell Chemical Company) from -- Clayton (KratonTM) G1657 of commercial wing tuck plus \*\* (Wingtack PlusTM) A styrene-butylene-styrene 40 -41 B.F. good rich company From Hercules (Hercules) (Goodrich Company) to marketing Commercial FORARU 85 (FORALTM) AMERI pole (AmeripolTM) 1011A Styrene butadiene rubbers 42-44 THE Goodyear tire - and - Exon chemical company Lavar company (from The Goodyear (Exxon Chemical Company)) [ commercial ] From Tire & Rubber Company \*\* S KOREZU (EscorezTM) 1310LC The commercial nuts in 2200 (NatsynTM) Polyisoprene 45 ShellChemical company From a fire stone (Firestone) from (Shell Chemical Company) from -- marketing wing tuck plus commercial Clayton (KratonTM) 1107 (Wingtack PlusTM) styrene-isoprene-styrene 101 Monsanto (Monsanto) to marketing Ayr products (Air Products) - 104 GERUBA (Gelva) GMSTM263 Dabco (DABCOTM) 33-LV of marketing from (catalyst) [0110] The test result was shown in Table 4. With the data shown in Table 3 and 4, many adhesives showed that the demand characteristics of the tamper indication label of this invention could be offered.

[0111] It is possible within the limits of the specification of the above [appropriate deformation and amelioration], and a drawing, without deviating from this invention defined by the accompanying claim. [0112] Table 1 Adhesive property and label engine performance [0113] of adhesives constituent [Table 3]

接着剤	ランプ強度	松エネルギー	モジュラス	۲-	ル接着性 (状態調!	- N, 使24時間)	/dm	
	(Mw/cm <sup>1</sup> )	(1927/cm <sup>2</sup> )	(KPa)	. ss	AL	GL	PP	ラベル性能
A	224	73.1	979	18.0	15.3	17.7	10.9	良好
В	226	78.8	1140	18.4	14.8	19.5	10.1	良好
С	172	66.0	1010	17.1	17.1	19.6	10.8	良好
D	168	47.8	1080	22.B	19.6	23.0	11.2	良好
B	78	15.9	696	32.5	35.2	36.6	22.1	良好
Р	218	55.3	476	20.2	19.9	19.8	11.3	良好
G	214	47.7	476	21.9	22.8	18.9	11.8	良好
н	164	39.6	427	19.9	23.3	21.9	11.3	良好
I	158	29.2	434	25.6	27.3	27.6	17.0	合格
J	72	9.2	386	45.6	42.2	44.2	26.9	合格
Q1	無	無	2					不良
Ö2	無	無	1					不良
C5			152	95.6	72.6	85.2	19.5	不合格
C6 .	,-		138	104.4	99.3	94.5	3.6	不合格
C7			207	87.5	82.0	78.1	3.5	不合格

[0114] One label engine performance was judged by summarizing the data of Table 2. By room temperature trial, examples C1-C3 became a rejection, and were not examined any more.

[0115] Two adhesives were too flexible to adjust an usable sample. A \*\*\*\* modulus is 138 or less KPas.

[0116] Table 2 Label engine performance [0117]

[Table 4]

実施例		レ構成		(	氏温試緊	Ą			室温試	换	高温試験					
No.	素材	接着剤	CT1)	CTV	RTD	RTV	RTR	RTD	RTV	RTR	ETD	ETV	RTD	RTV	ATR	
	×	A	Y	м	Y	N	٧	Y	N	Y	٧	50	Υ	10	Y	
2	×	•	Y	Υ	Y	N	¥	Y	_ н	Y	V	10	٧	70	Y	
3	x	С	Y	Y	Y	N	Y	Υ	N	Y	Y	20	Y	100	Y	
4	×	l a	Y	10	Y	н	Y	Υ	50	83	Y	100	٧	60	¥	
3	×	2	Υ	50	Y	Y	Y	Y	100		Y	100	Y	100	83	
CI	х	QI	Y	Y	۲	٧	53	Y	100		Y	100	Y	100	22	
	x	9	Υ	40	Y	N	Y	Y	М	Y	٧	2	Y	N	Y	
	x	a	γ	И	Y	N	Y	Υ	N	۲	٧	2	Y	N	Y	
<u> </u>	×	н	Υ	30	Y	N	Y	Υ_	N	Y	Y	N	Y	Ж	Y	
	x		Y	Y	Y	N	Y	_ Y	N	Υ_	Y	И	٧	N	Y	
10	×		Y	N	٧	н	Υ	Y	N	Y	Y	100	Y	N	23	
	_ x	<u> 9:</u>	Y	Υ	Y	N	23	Y	90		٧	35	Y	40	25	
<u>"</u>	Z		Y	۲	_ Y	И	<u> </u>	Y	н	¥	٧	100	Y	100	Y	
12	Z	-	Y	Y	<u> </u>	N N	<u> </u>	Υ	И	Υ	۲	100	Y	100	Υ	
13	2	c	Y	Y	Y	N	<b>Y</b>	٧	N	<b>Y</b>	Υ	100	<u> </u>	100	Y	
	2.	_ <u>P</u>	Y	Y	· Y	N	<u> </u>	Y	N	_*	Y	100	Y	100	Y	
15	_ z	e	_ Y	· Y	<u> </u>	Y	5	۲	100	5	٧	100	Y	100	Y	
<u>c</u>	Z	Q2	Y	۲	Y	Y	22	_ Y	100		Y	100	Y	100	25	
16	Z	7	<u> </u>	Y	<u> </u>	N		Υ	N	Υ_	Y	N	<u> </u>	N	_Υ	
17	2	•	Y	Y	Υ	м	Y	Υ	н	<u> </u>	Y	N	<u> </u>	И	Υ	

[0118] Continuation [0119] of Table 2 [Table 5]

実施例	ラベノ	構成		Q	<b>E</b> 温試壓	<b>É</b>			室温試!	験	高温試験					
No.		接着剤	CTD	СТУ	RTD	RTY	RTR	RTD.	RTV	RTR	ETTD	VTZ	₽TD	RTY	RTR	
18	2	Ħ	Y	Y	Y	н	٧	Y	Ň	Y	v	N	Y	N	Y	
19	Z	1	Y	Y	Y	N	Y	T	N	٣	Y	N	Y	18	Y	
20	2	,	Y	Y	Υ	IJ	Y	Y	Y	25	Y	100	Y	100	25	
a	Z	Ć5	Y	Y	Y	γ	22	Υ	100	,	*	100	Y	100	23	
16'	z	F	Y	100	Y	М	Y	_		_	_	-		_		
17'	Z	o	Y	100	Y	И	Y	-				-	-	-		
18'	z	н	Y	100	Y	н	Y		_	_	_				-	
19'	Z		Y	100	Y	50	5		_	_		_	-		_	
20'	z	,	Y	100	٧	100	53	_	-	_		_	-			
C4'	Z	63	۲	100	Y	100	22	_			-	_	-			
<b>C5</b>	Z	Q5	1			-		Y	100	\$5	_	-	_	_		
<b>C</b> 6	Z	Q4				1	-	Υ	100	22	-	_		_	_	
C7	2	<b>Q</b> 7					_	Y	100	55				_		

[0120] CTD-low-temperature destructive CTV-low-temperature void imprint RTD-room temperature destructive RTV-room temperature void imprint RTR - Room temperature friction removal ETD-elevated-temperature destructive ETV-elevated-temperature void imprint [0121] Table 3 Adhesion and label engine performance [0122] of adhesives constituent

[Table 6]

接替剤	ベース	粘着付与剤	モジュラス		ラベル性能			
	(部)	(部)	(Kpa)	<i>ន</i> ន	AL	GL,	PP	コラベル性胞
21	100	0	1850	1.99	0.63	6.0	Î	良好
22	90	10	1430	29.4	19.6	49.0		良好
23	80	20	1050	53.7	42.4	68.8		良好
24	70	30	758	63.4	54.4	70,7		良好
25	100	0	462			1.4		合格
26	90	10	290			2.1		良好
27	80	20	241			3.5		良好
28	100	0	420			30.9		良好
1014	100	0	360			48.2		良好
1024	100	0	263			43.5		良好

[0123] Adhesives hardened with 41 % of the weight (103) and 0.75% of the weight (104) of the DABCO 33-LV catalyst.

[0124] Table 4 Label engine performance 3 [0125] [Table 7]

実施例		接着剤			氏温試	験	1	室温試	験	高温試験			
llo.	ベース(部)	粘蓄付与剤 (部)	厚さ(mm)	сто	CTA	RTR	RTD	RTV	RALE	GT3	ETV	RTR	
. 79	100	•	0.075	٧	N	٧	V .	М	Y	٧	100	Y	
30	90	10	0.025	Y	N	Y	Y	N	Y	٧	40	3	
31	80	20	0.025	V	N	Y	Y	100	Y	Y	80	53	
32	70	10	0.025	Y	5	Y	Ψ	100	Y	7	20	\$5	
33	100	o	0.051	γ	н	Y	Y	N	γ.	Y	100	Y	
У	90	10	0.051	Y	И	Y	Y	и	Y	Y	100	Y	
35	10	20	0.031	T	×	Y	٧	М	Y	Y	м	Y	
36	70	30	0.051	Y	50	γ	٧	И	Y	Y	N	Y	
37	95	5	0.025	Υ_	100	Y	٧	и	Y	Y	100	Y	
38	90	10	6.025	Y	100	Υ	Y	100	٧	Y	100	5	
39	25	15	t20.0	н	и	Y	Y	100	٧	Y	100	53	
40	100	0	0.025	Y	100	25	Y	100	83	Y	20	85	
41	90	10	0.025	Υ	100	23	Υ	100	23	Y	<b>20</b>	Y	
42	100	0	0.025	Y	N	Y	N	М	Υ	н	N	Y	
4)	90	10	0.025	Y	40	Υ	И	И	Y	н	М	¥	
#	80	70	0.025	Υ	100	γ	N	N	Y	Y	\$0	Y	
45	<b>B</b> 0	20	0.025	۲	100	۲	Y	100	Y	Y	100	s	
1034	100	0	0.023	Y	100	Y	٧	N	Y	Y	N	Y	
104*	100	0	0.020	٧	95	Y	Y	2	Υ	·Y	N	Y	

[0126] Three label engine performance is by the "low temperature test". - By the residence time of 4 hours, and "an elevated-temperature trial", it examined [ by 28.9 degrees C ] according to the approach of a publication among this specification except [ of 4 hours ] having carried out residence-time processing at 48.9 degrees C.

[0127] Adhesives hardened with 41 % of the weight (103) and 0.75% of the weight (104) of the DABCO 33-LV catalyst.

[0128] Notes: Indicate semantics, such as CTD and CTV, to Table 2.

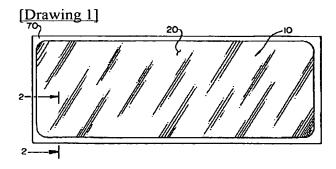
[Translation done.]

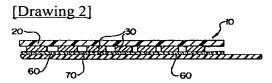
# \* NOTICES \*

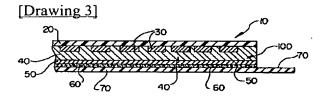
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

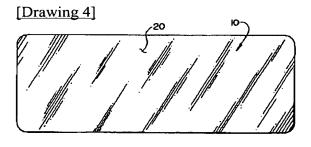
- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

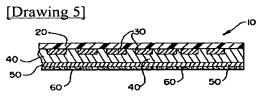
## **DRAWINGS**



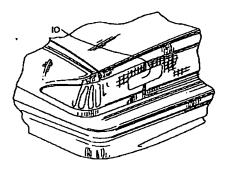


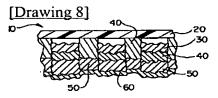




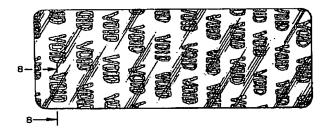


[Drawing 6]

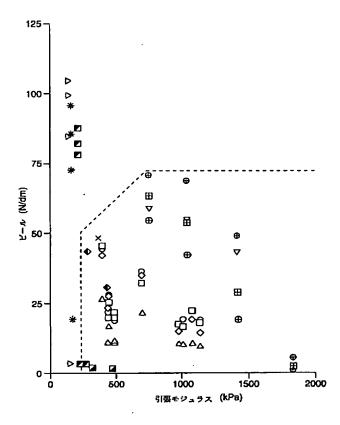




[Drawing 7]



# [Drawing 9]



(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平7-234636

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FΙ

技術表示箇所

G09F 3/03

E

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 16 頁)

(21)出願番号

特願平6-268849

(22)出願日

(32)優先日

平成6年(1994)11月1日

(31)優先権主張番号 146615

1993年11月2日

(33)優先権主張国

米国 (US)

(71)出願人 590000422

ミネソタ マイニング アンド マニュフ

ァクチャリング カンパニー

アメリカ合衆国,ミネソタ 55144-1000,

セント ポール, スリーエム センター

(番地なし)

(72)発明者 レイモンド・ロパート・ゴセリン

アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セ

ント・ポール、スリーエム・センター(番

地の表示なし)

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

#### (54)【発明の名称】 タンパー指示ラベル

#### (57)【要約】

【構成】 (a)第1および第2主要表面を有する平坦光透過性面素材、(b)ラベル上に証印を提供する光透過性画像化剥離被覆、および(c)接着被覆層;の連続層を有するタンパー指示ラベルであって、(i)該証印が、該剥離被覆がラベル中の他の層の少なくとも一つから分離されて永久に可視となるまで不可視であり、そして(ii)該ラベルのアセンブリ凝集力が、該剥離被覆が分離されて証印が視認可能となった後にラベルを一体としてともに保持するのに十分であるラベル。

【効果】 有機溶媒を用いることなくラベルを除去後の 基材上に残る残留するラベルの断片を視覚的に完全に除 去できるタンパー指示ラベルが提供された。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)第1および第2主要表面を有する平 坦光透過性面素材、

(b)ラベル上に証印を提供する光透過性画像化剥離被 覆、および

#### (c)接着被覆層;

の連続層を有するタンパー指示ラベルであって、(i)該 証印が、該剥離被覆がラベル中の他の層の少なくとも一 つから分離されて永久に可視となるまで不可視であり、 そして(ii)該ラベルのアセンブリ凝集力が、該剥離被覆 10 が分離されて証印が視認可能となった後にラベルを一体 としてともに保持するのに十分であるラベル。

【請求項2】 (a)第1および第2主要表面を有する光 透過性面素材、

(b)該面素材の第2主要表面の全面積を下回って覆うメッセージを提供するための画像化剥離被覆、

(c)剥離被覆を覆い、剥離被覆がない領域においては面素材と接触するコントラスト強調被覆、および(d)感圧接着剤、

の連続層を有する、基材に設けるためのタンパー指示ラ ベルであって、(i)該メッセージが、該面素材が該剥離 被覆から分離されて永久に可視となるまで不可視であ り、(ii)該面素材と剥離被覆との間の該接着強度が面素 材とコントラスト強調被覆との間の接着強度を下回り、 (iii)面素材とコントラスト強調被覆との間の接着強度 が感圧接着剤とそれにラベルが設けられる基材との間の 接着強度を上回り、そのことにより、該設けられるラベ ルの基材からの除去においてコントラスト強調被覆は面 素材から分離せず、(iv)感圧接着剤とそれにラベルが設 けられる基材との間の接着強度が面素材と剥離被覆との 間の接着強度を上回り、そのことにより、該設けられる ラベルの基材からの除去において剥離被覆が面素材から 分離してラベルを活性化し、そして(v)ラベルのアセン ブリ凝集力は、感圧接着剤とそれにラベルが設けられる 基材との間の接着力を上回り、そのことにより、除去に おいてラベルは一体としてともに保持されるラベル。

【請求項3】 前記面素材が剥離被覆から分離されたときに証印の視認性を増大する効果のために剥離被覆と接着剤との間にコントラスト強調被覆をさらに有する請求項1記載のタンパー指示ラベル。

【請求項4】 前記剥離被覆とコントラスト強調被覆との間に、前記面素材の剥離被覆された第2主要表面の上に比較的連続な平坦表面を形成する光透過性プライマー被覆をさらに有する請求項3記載のタンパー指示ラベル。

【請求項5】 前記プライマー被覆が剥離被覆を覆い、剥離被覆がない領域においては面素材と接触し、そしてコントラスト強調被覆がプライマー被覆とのみ接触する請求項4記載のタンパー指示ラベル。

【請求項6】 前記ラベルを活性化することなく除去さ 50

れうる接着剤を保護するように覆う除去可能な剥離ライナーをさらに有する請求項2または5記載のタンパー指示ラベル。

【請求項7】 前記コントラスト強調被覆が金属の破砕性層である請求項3記載のタンパー指示ラベル。

【請求項8】 前記接着剤が感圧接着剤である請求項3 記載のタンパー指示ラベル。

【請求項9】 前記接着剤がA、BおよびPXの架橋コポリマーを有する感圧接着剤であり、

(a) Aは、(i) 3級でない C+12 アルコールのアクリレートまたはメタクリレートエステルおよび(ii) アルコール 1分子当たり平均で約4~12個の炭素原子を有する3級でない C+14 アルコールの混合物のアクリレートまたはメタクリレートエステル、からなる群から選択されるアクリレートモノマーであり;(b) Bはアクリル酸であり;そして(c) P Xはコポリマーを架橋するのに効果的な架橋剤である:請求項8記載のタンパー指示ラベル。【請求項10】 前記接着剤が約93~96重量%のモ

【請求項10】 削記接着削か約93~96里量%のモノマーA、約4~7重量%のモノマーBおよび約0.0 1~2重量%の架橋モノマーPXの架橋コポリマーを包含し、

(a) Aは、(i) 3級でない $C_{4-12}$  アルコールのアクリレートまたはメタクリレートエステルおよび(ii)アルコール 1分子当たり平均で約  $4 \sim 1$  2 個の炭素原子を有する 3級でない $C_{1-14}$  アルコールの混合物のアクリレートまたはメタクリレートエステル、からなる群から選択されるアクリレートモノマーであり;(b) Bはアクリル酸であり;そして(c) P Xはコポリマーを架橋するのに効果的な架橋剤である;請求項 2 記載のタンパー指示ラベル。

【請求項11】 前記感圧接着剤が、(i)ピール接着が0~50N/dmである場合に約20KPaを上回る引張りモジュラス、(ii)引張りモジュラスが750KPaを上回る場合に約75N/dmを下回るピール接着、および(iii)ピール接着が約50N/dmと75N/dmとの間であり、引張りモジュラスが約200KPaと750KPaとの間である場合に、式

0.0442×引張りモジュラス+40.85 に等しいピール接着、を提供する引張りモジュラスとピール接着特性との関係を提供する請求項15記載のタンパー指示ラベル。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明はタンパー指示ラベル(tam per-indicating labels)に関する。より詳しくは、本発明はそれが粘着的に設けられていた基材から除去された後に画像を非逆転的に表示するタンパー指示感圧接着ラベルに関する。

#### [0002]

【従来の技術】コンテナに対するアクセスを提供するの にラベルが完全にまたは部分的にコンテナから分離され

たことの視覚的な証拠を提供するための種々のタンパー 指示ラベルが開発されてきた。多くのタンパー指示ラベ ルが知られており、これらは、米国特許第3,631,6 17号;同第4,121,003号;同第4,180,92 9号;同第4,588,465号;同第4,652,473 号;同第4,684,554号;同第4,746,556 号;同第4,763,931号;同第4,772,650 号;同第4,876,123号および同第4,980,22 2号に記載されている。有用なタンパー指示ラベルの一 つはインドレリーに付与され、セント・ポール、ミネソ タのミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュア リング社に譲渡された米国特許第5,153,042号に 開示されている。簡潔には、インドレリーのタンパー指 示ラベルは透明な面素材と破砕性金属との間の層に配置 された剥離被覆の画像化層を有する。これは、設けられ たラベルを除去することで、基材上に残される残留画像 (剥離被覆の画像により定義される)と基材から除去され た面素材上に生じるネガティブの画像との間において金 属層を分離する。分離後におけるラベルの層間の密接な 接触が失われることによりラベルを再点検してタンパー を密封する試みが防止される。

【0003】セント・ポール、ミネソタのミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング社より「スコッチマーク」の商標で得られるタンパー指示ラベル(製品番号7381および7384)は、強固に接着したタンパーのメッセージを基材上に残す性質を有する。この性質は基材上にタンパーの証拠が欲しい場合は非常に好ましい。しかしながら、それを基材から除去する試みをしない場合はタンパーの永久的な証拠を示すが、除去により基材上に何も残さないようなラベルが望ましい場合もある。必要に応じて、ラベルは除去において残渣を残すべきであるが、この残渣は溶媒を用いることなく容易に除去される。タンパーまたは無許可の開封は、ラベル上へのタンパー指示画像の活性化か、またはラベルにおいて全くない状態において証明される。

【0004】このような完全除去可能タンパー指示ラベルは、州の駐車場に入るのを許容する窓用ステッカー、自動車の排気試験を証明するための窓用ステッカー、または無許可の侵入が示されるかこれを防止するためのファイルキャビネット、書類ケース、通常のドア、航空機のハンガードア、航空機のアクセスドアまたは乗物のトランクのようなものに用いる封印ラベルとして有用である。例示すれば、自動車のトランクにおいて封印ラベルとして用いる場合は、ラベルはテールライトとトランクドアとに被さるように設け、ホイールカバー、フロアマット、ジャキなどのような装備品が製造工場における保存中、および製造工場から販売店への輸送中にトランクから盗難するのが防止される。

【0005】従来技術のタンパー指示ラベルはラベルの 強調被覆との間の接着力が感圧接着剤とラベルが設けら 一部が基材に強固に接着して残るように設計される。残 50 れる基材との間の接着力を上回ること、(iii)感圧接着

渣を除去するためには環境的に望ましくない炭化水素溶 媒および/または機械的スクレーパーのようなその他の 用具を使用することが必要となり、これらはともに基材 を劣化させやすい。

【0006】従って、基材上に残留するメッセージを残すことなく容器が開けられた視覚的な証拠を確実に提供しうるタンパー指示ラベルに実質的な需要は未だに存在する。さらに、ラベルは予備破壊(すなわち、ライナーからの除去におけるような、ラベルが基材から除去される前にタンパー指示メッセージを表示すること。)されるべきでなく、このタンパー指示メッセージは一旦ラベルが除去された後は(ラベルを除去するのに用いる手段に無関係に)容易に読め、そしてラベルを再度張り付けることによりタンパーを隠すための不正な努力があったとしても可視状態を保持するべきである。

#### [0007]

【発明の要旨】我々は、(i)光透過性面素材の層、(ii) 証印(indicia)を提供するように面素材に隣接する光透過性画像化剥離被覆の層、および(iii)剥離被覆に隣接する接着剤、を有するタンパー指示ラベルを発明した。【0008】証印は、それがラミネートされた他の層の一つから剥離被覆が力により分離されるまで不可視である剥離被覆により提供される。分離において、画像化剥離層が永久的に可視となり、ラベルが「活性化」されることにより証印が生成される。

【0009】第1の実施態様では、ラベルは十分なアセンブリ凝集力で提供されることにより「活性化」の後に相互に一体として保持される。

【0010】第2の態様では、ラベルは「活性化」後に一体として常にラベルを一緒に保つために十分なアセンブリ凝集力は有しないが、この接着剤は有機溶媒を用いることなくラベルを除去後の基材上に残る残留するラベルの断片を視覚的に完全に除去できる。

【0011】好ましくは、このラベルはコントラスト強調被覆を面素材と研磨剤との間に有し、証印の視認性が増大されうる。

【0012】十分かつ有用な本発明の議論を提供するために、本明細書の以降では、特定の配列の面素材、剥離被覆、コントラスト強調剤および接着剤を有するタンパー指示ラベルを基本とする。加えて、以下の明細書では、剥離被覆のラベルの接着側ではなくラベルの面素材側からの分離を基本とする。これらの限定は発明の開示を促進するためのみ提供されており、本発明の視野を制限することはない。

【0013】証印の制御された視認性とラベルのアセンブリ凝集性との組み合わせは、(i)面素材と剥離被覆との間の接着力が面素材とコントラスト強調被覆との間の接着力を下回っていること、(ii)面素材とコントラスト強調被覆との間の接着力が感圧接着剤とラベルが設けられる基材との間の接着力を上回ること。(iii)感圧接着

剤とラベルが設けられる基材との間の接着力が面素材と 剥離被覆との間の接着力を上回ること、および(iv)ラベルのアセンブリ凝集力が感圧接着剤とラベルが設けられ る基材との間の接着力を上回ること、の組み合わせに基 づく。

【0014】タンパー指示ラベルは書類ケース、コンピュータディスクドライブ、ドア、ファイルキャビネットの封印および要求された排気試験の公園への入場または通過のための支払いを証明するタンパー指示表示ラベルを含むがこれらに限定されない広範囲の使用に特に適す 10る。

#### [0015]

#### 【発明の構成】

#### 定義

ラベル10の状態を説明するのに用いる場合に、「活性化」とは、剥離被覆30で処理した領域において面素材20からコントラスト強調被覆50が分離し、そのことにより、ラベル10が剥離被覆30層により定義される画像を表示し、そして基材100からラベル10がピールされたかまたは除去されたことの視覚的な証拠を提供20することをいう。

【0016】「接着」とは、本発明のタンパー指示ラベル10における面素材20と剥離被覆30層との間の引力およびラベル10上の感圧接着剤60とラベル10が設けられた基材100との間の引力のような異なる基材間の微視的観察しうる引力をいう。

【0017】「凝集性」とは、微視的に観察しうる相互引力であって、これにより、例えば、ラベル10の一体的構成に貢献するタンパー指示ラベル10中の種々の層の相互引力(「アセンブリ凝集力」)、および層を一体として相互に保持する傾向に貢献する単一層中の分子エレメント間の相互引力(「単独凝集性」)が挙げられる。

【0018】「面素材」とは、ラベル10に主に構造的な一体性を付与する材料の層をいう。一般に、面素材20は他の層で処理されることによりラベル10を提供するベース層である。面素材20として通常用いられる一つの組成はポリエチレンテレフタレートのフィルムである。

【0019】「光透過性」とは、補助されていない目でそれらを通して画像が見えるように十分な光を透過する特 40性をいう。光透過性とは、特に透明および半透明を含むが、これらに限定されない。

#### 【0020】組成物

ラベル10は、少なくとも面素材、剥離被覆および感圧接着剤を有する。他の層は面素材と剥離被覆との間または剥離被覆と感圧接着剤との間に配置されうる。好ましい態様では、ラベル10は面素材20、剥離被覆30、任意のプライマー被覆40、任意のコントラスト強調被覆50、感圧接着剤60および任意の剥離ライナー70の連続層を含む。または、この連続は任意のプライマー50

被覆40を面素材20と剥離被覆30との間、またはコントラスト強調被覆50と感圧接着剤60との間に再配置することにより変更させうる。

【0021】本明細書の発明の要旨に述べたように、特定の配列の面素材20、剥離被覆30、コントラスト強調被覆50および接着剤60の特定の配列を含み、剥離被覆30はラベル10の接着剤60側ではなくラベル10の面素材20側から分離するタンパー指示ラベル10に基づく。また、これらの限定は発明の性格かつ有意義な開示を提供するためのみに提供され、本発明の視野を制限する意図ではない。

【0022】タンパー指示ラベル10の適切な活性化にはラベル10の個々の成分の間の協調的な相互作用を必要とする。したがって、成分は構成成分により提供される相互作用的な貢献により与えられる適切な考慮とともに選択されるべきである。例えば、面素材20は、面素材20と剥離被覆30との間のラベル10の他の層の間の接着強度に対する接着強度を考慮してラベル10の適切な活性化が達成されるように選択すべきである。さらに、他の要素も、剥離被覆30およびプライマー被覆40で被覆された面素材20の相対面積を含むラベル10の性能に影響しうる。

#### 【0023】面素材

好ましくは、面素材20は十分に強度および耐久性を有する光透過性ポリマーフィルムである。面素材20はラベル10の構造的一体性に最も貢献し、ラベル10の通常の使用および苛酷な使用中においても光透過性を維持するべきである。好ましい態様では、ラベル10はそれが設けられる基材100の不規則表面に沿って変形するように十分可撓性であるべきである。窓ガラスのような透明な基材100の使用を意図する場合は、ラベル10が容易に位置されるように不透明な面素材20を用いうる。

【0024】好ましい面素材20は二軸延伸ポリエチレンテレフタレートである。それらの強靭性、耐久性、耐湿性、寸法安定性および優れた透明性のためである。他の好ましい面素材20の材料には、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリビニルクロリドおよび他のポリオレフィンが含まれる。

#### 【0025】<u>剥離被覆</u>

剥離被覆30は、材料の次の層(例えば、プライマー被 覆40層)が面素材20に接着する接着強度よりも著し く弱い力で面素材20と接着し、プライマー被覆40から分離された場合に、明確に見えるメッセージ(活性化 されていないラベル10上に提供されるいずれかの視覚 的な表示に対して)を提供するいずれかの材料でありうる。しかしながら、剥離被覆30が面素材20に接着する接着強度はラベル10の尚早な活性化(例えば、ラベル10の剥離ライナー70からの除去)を防止するのに

7

十分であるべきである。

【0026】一般に、典型的な剥離被覆30は約100 ~300nmの厚さにおいて所望の接着性の低減を提供し

【0027】剥離被覆30として好ましい材料には、フ ッ素化化学物質、ポリビニルアルコール、シリコーンお よびワックスが含まれる。剥離被覆30は、イソプロパ ノールと脱イオン水との共溶媒系中におけるポリビニル アルコールの溶液のような溶媒系において好適に設けら れる。

【0028】剥離被覆30として用いるのに特に好まし い材料はセント・ポール、ミネソタのミネソタ・マイニ ング・アンド・マニファクチュアリング社より「スコッ チ"」Y-110およびY-112の商標で市販されて いる。「スコッチ<sup>™</sup>」Y-110およびY-112剥離被 覆30は75体積%の水と25体積%のイソプロピルア ルコールとの共溶媒系で薄めた場合に良好に塗布しう る。「スコッチ<sup>™</sup>」Y-110およびY-112剥離被覆 30のこのような希釈溶液は32℃において約20~2 5秒の#2ザーンカップ粘度を有する。

#### 【0029】プライマー被覆

ラベル10の面素材20とコントラスト強調被覆50と の間の強力な接着を提供するために任意のプライマー被 覆40を用いうる。このような状況において、特定の面 素材20とコントラスト強調被覆50とが相互に強力な 相互接着を有する場合は、プライマー被覆40は省略し

【0030】その意図される機能に鑑みれば、好ましい プライマー被覆40材料は面素材20とコントラスト強 調被覆50材料との両方に強力な接着を提供しうる材料 でありうる。したがって、許容しうる被覆材料の選択は ラベル10において用いられる特定の面素材20とコン トラスト強調被覆50材料とに依存する。

【0031】コントラスト強調被覆50が蒸着金属であ る場合にプライマー被覆40として用いるに特に好まし い材料には、セント・ポール、ミネソタのミネソタ・マ イニング・アンド・マニファクチュアリング社より市販 の「スコッチ<sup>™</sup>」Y-120、およびリバートン、ニュー ジヤージのデルーバル・インク・アンド・カラー社から 市販の「サーフレックスーラムー ̄」ワニスが含まれる。 【0032】プライマー被覆40の厚さは画像化剥離層 30を覆い、コントラスト強調被覆50をその上に設け うる連続表面を提供するのに十分であるべきである。不 十分な被覆は、ラベル10上に望ましくないゴースト画 像を提供する傾向にある。一般に、剥離被覆30の4~ 6倍の被覆厚が所望の被覆を提供するのに効果的であ

### 【0033】 コントラスト強調被覆

ラベル10上のタンパー指示メッセージの視認性を増大 するためにラベル10中に任意のコントラスト強調被覆 50 50を組み込みうる。コントラスト強調被覆50はコン トラスト強調被覆50が面素材20から分離された場合

に明確に見える画像を提供する。この属性により、コン トラスト強調被覆50はラベル10が活性化された後に 剥離被覆30により定義される突出画像を表示する。

【0034】このような対照視認性を提供しうるいずれ かの材料はコントラスト強調被覆50として用いうる。 好ましいコントラスト強調被覆50材料には、顔料化被 覆、染料、トナーおよび蒸着金属が含まれる。

【0035】特に好ましいコントラスト強調被覆50材 料はアルミニウム、銅、金、鉄、銀、亜鉛などの高度反 射性材料である。このような材料の薄い破壊性被覆は通 常の蒸着技術により容易にラベル10に設けうる。蒸着 材料は蒸着の間に酸化されてもよい。コントラスト強調 被覆50が金属である場合は、被覆の厚さは、コントラ スト強調被覆50の光透過性を2%未満、好ましくは1 %未満とするのに十分な厚さとすべきである。実施例に おいては、厚さ10~25mmの蒸着アルミニウムの被覆 が、所望の特性を達成するために、典型的に有用であ 20 る。約2%を上回る光透過性を提供する厚さでは、不適 切な視覚コントラストを提供する傾向がある。

#### 【0036】製造方法

面素材20は、共溶媒希釈「スコッチ™」Y-110溶液 のような剥離被覆30でフレキソグラフ印刷されうる。 剥離被覆30は印刷されることにより面素材20上に証 印を提供する。好ましい証印の一例(図7に示す)は、 「VOID」の繰り返しパターンである。この語は高さ約 4 mm、長さ約10 mmであり、語間の水平間隔が約5 mmで あり、そして文字列間の垂直間隔は約7mm(中心対中心 測定)である。図7に示す実施例において、剥離被覆3 0は約30%の面素材20の表面積を覆う。

【0037】印刷剥離被覆30は、たとえばジェット・ ドライヤーのような従来の手段により乾燥されて厚さ約 200mの乾燥被覆を提供する。

【0038】プライマー被覆(たとえば、「スコッチ」」 Y-120)を、ついで、剥離被覆面素材20の上に流 動被覆し、そしてジェット・ドライヤーのような従来の 手段により乾燥させて剥離被覆30を有する領域の上厚 さ約700mmの、および剥離被覆30が無い領域の上厚 さ約900㎜の、面素材20の剥離被覆表面上に比較的 連続的な平坦表面を形成する乾燥被覆を形成する。

【0039】ついで、乾燥されたプライマー被覆面素材 20は、金属の蒸着層のようなコントラスト強調被覆5 0を設けるための離れた場所に輸送するために「巨大」ロ ールに巻き取りできる。

【0040】実施例では、プライマー被覆面素材20の 巨大ロールは約0.0005トルを下回って減圧され、 蒸発アルミニウムを有する蒸気コーターの加熱真空チャ ンバーを通して約200フィート/分(61m/分)の速 度において供給されうる。プライマー被覆40の露出表

30

10

面全体にわたって、約10~25mの厚さ(電気抵抗を用いて測定)においてアルミニウムの比較的平坦な表面が蒸着される。ついで、これを光透過性(0.13%~0.5%)として厚さを決定する。ついで、アルミニウム被覆面素材20は保存および接着剤60の塗布前の輸送のために「巨大」ロールに巻き戻しされうる。

#### 【0041】感圧接着剤

本発明のタンパー支持ラベル10に用いるのに好ましい 感圧接着剤60は多くの物理的および化学的特性を有す る必要があり、これには以下のものが含まれる。(i)長 期間自然の力に晒らされた後においても基材100から のラベル10の意図しないピールを防止するのに十分な 接着強度、(ii)画像化剥離被覆30層をそれが直接ラミ ネートされた被覆の一つ(すなわち、面素材20、プラ イマー被覆40、コントラスト強調被覆50または接着 剤60)から分離させるのに十分であるが、剥離被覆3 0で処理されていない領域における種々の層を分離する のには不十分な接着力、および(iii)基材100からの 除去において、ラベル10の剥離被覆30層をラベル1 0に接着して保持される他の層の一つから分離させるこ とができる接着力と凝集力との関係。さらに、感圧接着 剤60はラベル10の除去における基材100への接着 転写の状況において溶媒または機械的手段を用いないで 基材100から容易に除去可能であるべきである。

【0042】最適な接着剤60の選択は、ラベル10中の他の層およびラベル10が設けられる特定の基材100を含む多くの要素に依存する。

【0043】有用な接着剤60には、特に架橋アクリレート接着剤、ブロックコポリマー接着剤およびゴム樹脂接着剤が含まれるが、これらに限定されない。

【0044】ゴム樹脂接着剤60には、ポリイソプレン: 天然ゴム: および合成ブロックコポリマーのような合成ゴムを含む。有用な合成ブロックコポリマーはシェル化学社のような販売元から市販されており、スチレンーイソプレンースチレン(たとえば、「クラトン」1107)およびスチレンーブタジエンーゴム(たとえば、「クラトン」1657)が含まれる。ゴム樹脂接着剤60は固体および/または液体粘着化樹脂、酸化防止剤、フィラーおよび他の通常のゴム添加剤をも含みうる。

【0045】接着剤60は溶媒から被覆されるか、ホットメルト接着剤として配合される。このようなタイプの接着剤60の配合および被覆はハーランへの米国特許第3,239,478号を含む種々の公報に説明されており、当業者に知られている。

【0046】航空機、自動車、ボート、船舶などの種々のガラス、金属およびプラスチック部材に用いるのに特に好ましい感圧接着剤60は(a)疎水性アクリレートモノマー(モノマーA)、(b)親水性エチレン性不飽和モノマー(モノマーB)および(c)モノエチレン性不飽和架橋剤(モノマーPX)の架橋コポリマーである。好ましく

は、PXモノマーは紫外線照射への露出においてコポリマーを架橋させるのに効果的な感光性架橋剤である。このような接着剤60はウルリッヒへの米国特許第Re24,906号およびケラーらへの同第4,737,559号(これらは、セント・ポール、ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング社へ譲渡されている。)に開示されている。しかしながら、このような感圧接着剤60は重合混合物から連鎖終結剤を除去することにより変性されうる。

【0047】本発明の接着剤60組成物の特性および特徴は種々の個々の成分の協調的な相互作用に基づく。したがって、それぞれの個々の成分により貢献および/または影響される属性は最終的な接着剤60組成物により保有される属性を必ずしも示さない。したがって、このような説明は一般的な傾向としてのみ、そして組成物の他の成分を選択する場合に慎重に検討されるべき属性のための参考としてのみ用いられるべきである。

#### 【0048】モノマーA

モノマーAは疎水性アクリレートモノマーであり、共重 合体の粘弾性特性に寄与する。このモノマーは(i)炭素 原子数が4から12の3級でないアルコールのアクリル 酸またはメタクリル酸エステル、および(ii)アルコール 分子あたり平均約4から12個の炭素原子をもつ炭素原 子数が1から14の3級でないアルコール類の混合物の アクリル酸またはメタクリル酸エステルからなる群から 選ばれる。有用なアクリル酸およびメタクリル酸アルコ ールエステル類には、これに限定されるものではない が、特に、1-ブタノール、1-ペンタノール、3-ペ ンタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-メチル -1-ブタノール、1-メチル-1-ペンタノール、2 -メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタ ノール、2-エチルー1-ブタノール、2-エチルー1 ーヘキサノール、3,5,5ートリメチルー1ーヘキサノ ール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、1-デカ ノールおよび 1 – ドデカノールのアクリル酸およびメタ クリル酸エステルが含まれる。

【0049】共重合体には共重合体中のすべてのモノマー類の全重量を基準にして、約75~98重量%、好ましくは約90~95重量%のモノマーAが含まれる。

#### 【0050】モノマーB

モノマーBは、ホモポリマーにすれば、モノマーAのホモポリマーよりも高いガラス転移温度をもつ補強用のコモノマーである。モノマーBとして使用するに好適なコモノマーの例としては、これに限定されるものではないが、特にアクリル酸、n-ビニルピロリドン、イタコン酸、アクリルアミドおよびメタクリルアミドが含まれる

【0051】共重合体には、共重合体中のすべてのモノマー類の全重量を基準にして、約2~25重量%、好ま50 しくは約5~10重量%のモノマーBが含まれる。

【0052】架橋用モノマーPX架橋用モノマーPXは 共重合が可能な、モノエチレン性不飽和架橋性モノマー である。エチレン性不飽和基はモノマーAおよびBと共 重合して高分子鎖の骨格を形成する。PXモノマーは、 好ましくは接着剤60を支持体上に塗布した後、例えば 紫外線照射または電子線粒子に暴露して架橋することの できるものである。

【0053】好ましいPXモノマーはモノエチレン性不飽和芳香族ケトンである。このようなPXモノマー類は照射紫外線を吸収して項間交差によって3重項励起状態 10を形成することが知られている。励起状態にある分子は高分子鎖から水素ラジカルを引き抜きフリーラジカルサイトを残しそれが結合して架橋を形成する。芳香族ケトン上のセミーピナコールラジカルもまた架橋を生成する。

【0054】 芳香族環上のカルボニル基に対しオルト位置にあるヒドロキシル基は芳香族ケトンが架橋を促進する能力を妨害する。したがって、芳香族ケトンモノマーは、感光性架橋剤として非常に効果的であるためにはオルトヒドロキシル基を持たない芳香族でなくてはならな 20 い。

【0055】好適なPXモノマー類は次の一般式で表される:

【0056】 【化1】

【0057】式中、Rは1個またはそれ以上の数のハロ ゲン原子、アルコキシ基またはヒドロキシル基で置換さ れていてもよい低級アルキル基またはフェニル基であ る、ただし、Rがヒドロキシル基置換のフェニル基であ る場合は、ヒドロキシル基(単数または複数)は芳香族カ ルボニルに対してメタまたはパラ位でなくてはならな い;Xはハロゲン、アルコキシ基またはヒドロキシル基 である、ただし、ヒドロキシル基の場合は芳香族カルボ ニルに対してメタまたはパラの位置でなくてはならな い;Yは2価の連結基であり、好ましくは共有結合、酸 40 素原子(-O-)、アミノ基(-NR'-)、ただしR'は水 素または低級アルキル)、オキシアルキレンオキシ基(- $O-R^2-O-$ 、ただし $R^2$ はアルキレン基である)、カ ルバモイルアルキレンオキシ基(-O-R<sup>2</sup>-O-(O)- $N-(R')-R^3-$ 、ただし $R^3$ は共有結合またはアルキ レンオキシ基例えば-R<sup>2</sup>-O-)であり; Z はアルケニ ルまたはエチレン性不飽和アシル基であり;そしてnは 0から4までの整数である。

【0058】特に好ましいPXモノマー類はアクリロキシベンゾフェノン類、例えば4-アクリロキシベンゾフ 50

ェノンである。

【0059】共重合体には共重合体中のすべてのモノマー類の全重量を基準にして、約0.01~2重量%、好ましくは約0.025~0.5重量%のPXモノマーが含まれる。PX含量が約0.025重量%より少ないと接着剤60の凝集力が減少し、一方PX含量が約2重量%より大きいと粘着性の不十分な接着剤60ができる。

12

【0060】望ましい性質や特性を最適なものにする感圧接着剤60の厚みは、用いられる特定の接着剤60およびラベル10が取付けられる特定の基材100を含む幾つかの因子に依存する。一般に、最も優れた性能は接着剤60の厚みは約0.013~0.13 mm、好ましくは約0.023~0.08 mmの場合に得られる。実施例によれば、接着剤60が上記で開示したタイプであり、基材100が重合体被覆した自動車の尾灯である場合には、感圧接着剤60の厚みが約0.05 mmであるときに最適性能が得られることを我々は発見した。

【0061】感圧接着剤60を汚れから保護し、輸送、 貯蔵および取り扱う間にラベル10がくっついてしまう のを防止するために、保護用剥離ライナー70を接着剤 に貼り付けてもよい。剥離ライナー70は、ライナーが 意図せずに剥がれるのを防ぐに充分であるが、剥離ライナー70を剥がす間に先にライナー10が破れてしまう ほど強くはない接着剤60に接着しなければならない。

【0062】接着剤の塗布

感圧接着剤60は、これをラベル素材上に直接塗布するか、または剥離ライナー70上に塗布してそれから接着剤60をラミネーターでラベル素材にラミネートすることによってラベル素材に塗布される。好適な剥離ライナー類70にはシリコーン、エポキシシリコーン、パーフルオロポリエーテル等のような剥離剤を塗布したポリエステルフィルムおよび紙が含まれる。

【0063】接着剤60をラベル10に塗布する他の方法は、接着剤60を剥離ライナーに塗布して転写テープを作成し、それから転写テープ上の感圧接着剤60を標準的なラミネート技術を用いてラベル10へ転写する方法である。

【0064】接着剤60をラベル10に塗布するもうひとつの代替法は、先に第2の面に適当な接着剤を塗布したキャリアウェッブの第1の面に接着剤60を塗布して両面被覆テープを作成する方法である。両面被覆テープは次いで両面被覆したテープの第2の面がラベル10に接着結合するようにラベル10へラミネートして、ラベル10を基材に付けるためテープの第1面の接着剤を表に出すことができる。

【0065】図7は活性化されているラベルの平面図を示しており、その中で剥離被覆がVOIDの文字で描かれているコントラスト強調層の領域は永久的に損われている。

【0066】図8は図7の横断面図であり、そこではコ

ントラスト増強層は歪んで破壊しているが、それは、ラ ベルの剥離被覆を印刷した領域のところで基材に対する 感圧接着剤の接着力によって引っ張られたためである。 コントラスト増強層はもはや平面ではないので、光はコ ントラスト増強層がばらばらに壊れている領域でラベル を透過し、一方剥離被覆のない領域は完全な状態で留ま っており不透明である。また感圧接着剤は不可逆的な弾 性変形を生じており、もはや平面ではない。

【0067】図9のグラフに示すように、有用な感圧接 着剤60は、次の通りである。(i)ピール接着力が50 N/dmまでの時は、引張モジュラスが約200KPa より大きく、(ii)引張モジュラスが750KPaより大\*

田 クラトン-SS

ボリイソプレン

\* 967

◆ ジー・エム・エス(GMS)263-0.75%

× ジー・エム・エス(GNS)263-1%

□ アクリレート-SS

O アクリレート-GI

⊕ クラトン-GI

**2** 965

【0070】一般に約275KPaより大きい引張モジ ュラス、好ましくは約300KPaより大きい引張モジ ュラスをもつ感圧接着剤60を用いて優秀な結果が得ら れる。これに加えて、感圧接着剤60は、ラベル10の それに付けるべき基材100への適用において、約75 ニュートン/デシメータ(N/dm)より小さい、好まし くは約70N/dmより小さい、最も好ましくは約65 N/dmより小さい力で除去された場合にラベル10を 活性化するのに十分なピール接着力の大きさを有するべ きである。

【0071】接着剤60の引張モジュラスは接着剤60 の凝集強度、すなわち内部強度の一般的尺度を提供す る。凝集強度(引張モジュラスとして測定される)とピー ル強度(ピール接着力として測定される)と間の関係は、 ラベル10が剥がされる時には基材100への接着力に 打ち勝つに充分な凝集強度を持ち、接着剤60が溶媒や 剥離器具を使用しないでもきれいに除かれるものでなけ れなばらない。好適な接着剤60としては、ピール接着 力として測定したピール強度が基材100から剥がされ るときにラベル10の活性化を保証するに十分で、ラベ ル10を剥がした後器具や溶剤を使用しないで基材から きれいにこすり取られ基材100上に何らの接着剤も残 留させないような効果的な量でピール接着力を越える凝 集強度を有すべきである。好ましくは接着剤60の凝集 強度はピール接着力に勝ち接着剤60がラベル10から 基材100に部分的に移行するのを防止するに効果的な ものである。

【0072】極度に強いピール強度を持つ(一般には感

\* きい時は、ピール接着力が約75N/dmより小さく、 (iii)ピール接着力が約50N/dmから75N/dm の間で引張モジュラスが約200KPaから750KP aの間の時は、ピール接着力は(0.0442)×(引張モ ジュラス)+(40.85)に等しい。本明細書の実施例の 項で開示されている接着剤60のいくつかについてのピ ール接着力対引張モジュラスの関係を図9にプロットし ている。 図9で使用した記号を以下に示す。

【0068】図9の記号

[0069]

【表1】

◇ アクリレート-Ai

△ アクリレート-PP

◆ クラトン・AI

▽ クラトン-PP

◆ エス・ビー・アール(SBR)

D 467

圧接着剤60にとっては好ましい特性である)接着剤6 0は、通常凝集強度が低すぎるため一般的にはピール強 度と凝集強度の間の望ましい関係を保つのが困難なため に許容されない。同様に、凝集強度の低い接着剤60 は、不連続なシミとなって分離し、基材100の上に残 留物を残しがちであるため一般には望ましくない。

【0073】必要なピール接着力があり、ピール接着力 と凝集強度の間に関係が満足され、接着剤60が、力を かけて除くまではラベル10を表面に付着した状態に保 つものであれば、低いピール接着力でも許容されてもよ い。

【0074】絵が、必要な接着剤60およびそれぞれの 層の間の凝集関係を妨害しなければ、面素材20には面 素材20またはプライマー塗装40の上に任意ににぎや かな絵を印刷しても良い。絵は、光透過性でなければタ ンパー指示メッセージが完全に見えなくならないように 限定しなければならない。他方、光透過性の場合は絵は ラベル10と同じ大きさであってもよい。

【0075】重合方法

50

モノマーA、BおよびPXはラジカル重合して、その後 で架橋して接着剤60となる本発明の前駆体を形成す る。

【0076】<u>エマルジョン</u>

A、BおよびPXのモノマーは、モノマー類と生成する 重合体に適した乳化剤を加えて水性乳化重合することも できる。種々の乳化剤が多くの供給者から容易に入手で きる。商品として入手できる乳化剤のかなり広範なリス トがマクチェオン(McCutcheon)著:「デター

14

15

ジェンツ・アンド・エマルジファイアーズ(Deter gents & Emulsifiers)」;ノース・アメリカン出版(North American E dition)、第 巻(1993年)に載っている。接着剤重合体の乳化重合に使用するに好適な乳化剤の選択は、十分当業者が行える範囲内である。

【0077】使用する水は、モノマーA、BおよびPXそれに重合開始剤を含む重合反応剤と重合が開始した重合体鎖とが緊密に接触できるに十分な量でなければならない。一般には、合理的な時間内に実質的に重合を完了するための水の量は、反応剤と水との合計量に対して約30~80重量%である。

【0078】重合体の必要な分子量(好ましくは約2,000,000~3,000,000)が得られらなら、モノマー類の重合は、乳化重合の他、懸濁重合や塊状重合等の他のよく知られた方法で行ってもよい。

#### 【0079】 重合開始剤

乳化したモノマーの重合は、適当なラジカル開始剤類や レドックス開始剤類のような標準的重合開始剤によって 行うことができる。多くのフリーラジカルとレドックス 開始剤類が産業分野でよく知られている。本発明で使用 するに適した開始剤の例は、ウルリッヒ(Ulrich) へ発行された米国再発行特許第24,906号に記載さ れた開始剤である。熱により活性化される好適な開始剤 類には、それに限定されるものではないが、特に2,2' -アゾ-ビス(イソブチロニトリル)のようなアゾ化合物、 t-ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル およびシクロヘキサノンパーオキサイドが含まれる。好 適なレドックス開始剤はカリウムパースルフェートとナ トリウムビスルファイトの組み合わせである。重合を開 始するには、一般に、重合体中の全モノマー種の全重量 当たり、約0.01~1重量%、好ましくは約0.01~ 0.5重量%の開始剤が有効である。

#### 【0080】<u>被覆および乾燥</u>

接着剤60は、(i)元の乳化状態で塗布してもよいし、(ii)乾燥し、適当な溶媒に再分散して、溶媒塗布してもよいし、または(iii)乾燥して、商品としてあるホットメルト塗工器を用いてホットメルト塗布してもよい。 【0081】

# 【試験プロトコル】ピール接着

感圧接着剤のピール接着力(PA)は、0.051mm厚のポリエステルフィルムに接着剤をラミネートし、接着剤塗布したフィルムを2.54cm×12.7cmの短冊に切って測定する。それから接着剤短冊のひとつを下表のパネルのひとつを備えた接着剤受け(engagement)の中に入れ、それから2kgのローラーを一回通ししてパネルを加圧する。操作中ローラーには手による圧力は加えない。

【0082】SS : 5.08cm×12.7cm×8ゲージの寸法の、ブライト・アニール化304ステンレス 50

鋼

A L :長さ方向にしぼ付し、きれいに陽極処理した  $5.08 \text{ cm} \times 12.7 \text{ cm} \times 0.16 \text{ cm}$ の寸法のアル  $8.2 \text{ cm} \times 12.7 \text{ cm} \times 0.16 \text{ cm}$ の寸法のアル  $8.2 \text{ cm} \times 12.7 \text{ cm} \times 12.7 \text{ cm}$   $8.2 \text{ cm} \times 12.7 \text{ cm} \times 12.7 \text{ cm}$   $9.2 \text{ cm} \times 12.7 \text{ cm}$  9.2

16

G L : 5.08 c m×12.7 c m×0.64 c mのソーダ石灰フロートガラス

PP :  $5.08cm \times 12.7cm \times 0.48cm$ の滑 らかに仕上げたポリプロピレン (ミネソタ州、ミネアポリスにあるプレシジョン・パンチ・アンド・プラスチックス社(Precision Punch and Plastics)から購入)

【0083】それから短冊とパネルは21℃で一定時間コンディショニングをおこなった。次にコンディショニングしたパネルの一端を引張試験器(インストロン モデルNo.1122)の下側のジョーでつかみ、他端の接着剤塗布したポリエステルライナーを上側のジョーでつかんで、接着剤塗布したポリエステル短冊がパネルから180℃の角度で引っ張られるようにする。次いで二つのジョーを30cm/minの速度で引き離していき、ピール接着力をN/dmの単位で記録していく。

【0084】引張モジュラス

感圧接着剤の引張モジュラス(TM)を、以下に示したよう に一部変更したASTM D-882に示される方法により測定す る。厚さ既知の接着剤を2種の剥離ライナー間に積層 し、その試料を2.54cm×12.2cmのストリップに切断す る。以下の操作によりストリップを厚紙フレームの5.1c m×10.2cmの長方形の開口部に取り付ける。(i)そのフレ ームを剥離ライナーに載せ、(ii)ある長さの両面被覆テ ープ(スコッチ(SCOTCHR)ブランド665ダブル・コーティッ ド・テープ(Double Coated Tape))を開口部の短い端部に 沿ってフレームに貼付し、(iii)剥離ライナーの内の1 つを接着剤試料から剥がし、(iv)接着剤サンドイッチを 開口部に、接着剤表面がフレームおよび、両面被覆テー プと接着剤で接触している末端エッジに面するように配 置し、および(v)接着剤サンドイッチの末端エッジを押 えて両面被覆テープにしっかりと付け、(vi)完全にピー ルする必要がある場合にはドライアイスを使用して、残 っている剥離ライナーを接着剤試料から注意深く剥が し、(vii)両面被覆テープと接触した接着剤試料のエッ ジにマスキングテープを適用し、および(viii)フレーム および貼付した接着剤を剥離ライナーから取り除く。 【0085】フレーム内の接着剤試料を、10.2cm離れた ジョー(iaw)を備付した引張試験機(インストロン(INSTR ON)1122型)のジョー(jaw)に取り付け、ジョー内に接着 剤試料の付いたフレームの部分だけを締め付けるように 配置する。次いで、フレームの両側面を切断し、ジョー

【0086】次いで、ジョーを12.7cm/分の速度で離

を離していき接着剤試料だけを引張る。

し、ストレインゲージに働いた力を時間の関数として測定し、記録する。接着剤試料に加わった応力を、以下に示した式(1)により計算する。

## $\sigma = (力)/(試料幅×試料厚)$

【0087】接着剤試料に加わった歪みを、以下に示した式(2)により計算する。

U = (ジョー変位)/(初期ジョー間隔)

引張モジュラスは、キロパスカル(KPa)表示の値を有する $\sigma$ /Uの初期の傾きである。示した引張モジュラスは、2または3試料の平均値である。

#### 【0088】ラベル性能

活性化および接着剤凝集性の関数として測定される、ラベルの性能を、(i)ラベルを平滑なガラス支持体に適用し、(ii)ラベルに指圧を加えて、ラベルを約10分間安定化し、(ii)各ラベルをパネルから約1~2cm剥がし、(iv)ラベルの初期活性化および接着剤凝集性を記録し、(v)ラベルを以下の試験条件:

-30.0℃(低温試験)

21.0℃(室温試験)

65.6℃(高温試験)

で24時間状態調整すること;によって測定する。

【0089】次いで、ラベルの残りの部分を、状態調整温度で保持したラベルおよびガラス支持体の約90°のピール角度で、手でガラス支持体からピールする。

【0090】加えて、-30℃および65.6℃で状態調整した種々の試料を室温まで戻し、ラベルの残りの部分をガラス支持体からピールする。

【0091】試験試料に対して、以下の性能特性に注目し、記録した。

#### 【0092】破壞

Yes: ラベルを支持体からピールして、ボイド・メッセージが見られた場合。

No:ラベルを支持体からピールして、ボイド・メッセージが見られない場合。

【0093】ボイド転写

Yes: ラベルからの一部のボイド・メッセージがガラス支持体に転写された場合。

##:%表示で近似値のボイド・メッセージがラベルからガラス板へ転写された場合。

No: ガラス板上に残渣を残さず単一単位としてラベルを 40 剥がした場合。

【0094】好ましい態様は、一体として除去される(No)。しかし、ガラス板上に残渣を残すもの(##またはYes)でも、残留接着剤が摩擦除去試験により容易に除去される場合は許容される。

#### 【0095】摩擦除去(rub removal)

Yes: ラベルを完全に剥がした後にガラス板上に残った 接着剤またはラベル素材の残渣が、室温で指でこするこ とにより汚れなしに容易に除去する場合。

S:ラベルを完全に剥がした後にガラス板上に残った接 50

18

着剤またはラベル素材の残渣が、指でこすると除去する のがいくらか困難で汚れる場合。

SS: ラベルを完全に剥がした後にガラス板上に残った接着剤またはラベル素材の残渣が、指でこすると非常に汚れ、そして掻取(scraping)道具または溶剤の助けによってのみ除去し得る。

[0096]

#### 【試料の説明】

ラベル素材(Lblstk)

10 X=ミネソタ州セントポール(St. Paul)のミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチュアリング(Minnesota Mining & Manufacturing)社から市販のスコッチ(SCOTCHR)ブランド8071タンパー・インディケイティシグ・ポリエステル・フィルム(Tamper Indicating Polyester Film)。

Z=ミネソタ州セントポール(St. Paul)のミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチュアリング(Minnesota Mining & Manufacturing)社から市販のスコッチ(SCOTCHR)ブランド8074タンパー・インディケイティシグ・ポリエステル・フィルム(Tamper Indicating Polyester Film)。

[0097]

#### 【実験】

感圧接着剤(ADH)の調製

#### 実施例A~」および〇1~〇2

感圧接着剤を、連鎖移動剤 t-ドデシルメルカプタンを 使用しないことを除いて、ウルリッヒ(Ulrich)に付与さ れミネソタ州セントポール(St. Paul)のミネソタ・マイニ ング·アンド·マニュファクチュアリング(Minnesota Min ing & Manufacturing)社に譲渡した米国再発行特許第2 4906号の実施例5に開示の方法に従って、94部のアクリ ル酸イソオクチルモノマー、6部のアクリル酸モノマー および0.4部のアクリルオキシベンゾフェノン(アクリル オキシベンゾフェノンの酢酸エチル26重量%固形分溶液 1.54部として供給)の乳化重合により調製した。重合プ ロセスの完了まで、そのエマルジョンを乾燥し、固形感 圧接着剤を作製した。次いで、その接着剤を、透明ポリ エステル離型ライナーを、接着剤A~Eを0.025mm厚 に、接着剤 F~Jを0.051mm厚に被覆したシリコーン上 にホットメルト被覆した。次いで、その接着剤を様々な 強度および総エネルギー量で中圧水銀アークランプに暴 露し、接着剤を硬化した。ランプ強度および総エネルギ 一量を、バージニア州スターリング(Sterling)のEIT社 から市販のUVIMAP 365HP1型を用いて測定した。その強 度および総エネルギー量を表1に示した。

【0098】接着剤Q1(0.025mm厚)およびQ2(0.051mm厚)を、シリコーン被覆した透明ポリエステル剥離ライナー上にそれぞれ0.025mmおよび0.051mm厚さにホットメルト被覆し、紫外線光は照射しなかった。

【0099】その接着剤の引張モジュラスおよびピール

接着性を試験し、結果を表1に示した。 【0100】ラベル組成物および性能

# 実施例1~20

タンパー指示ラベルを、表2に示すように、ラベル素材 Xおよび2を表1に記載した種々の接着剤に積層すること により構成した。次いで、そのラベルのラベル性能を、 本明細書中に示した試験報告書に従って試験し、試験結 果を表2に示した。表1および表2に示したデータによ り、(i)好ましい接着剤は、種々の基材への過剰なピー ル接着性なしに、適当な凝集力(引張モジュラスとして 測定)を有し、(ii)適当な凝集力(引張モジュラスとして 測定)を有する架橋アクリレート接着剤が、本発明のタ ンパー指示ラベルの使用に好適であり、そして(iii)実 施例16t~20tで試験したラベルは、低温での良好なプラ スチックの破壊および摩擦除去特性を有する;ことを示 した。

【0 1 0 1】実施例16~20およびC4も、ラベルの破壊が 最も起こりそうな低温で、自動車の尾灯により試験し た。試験結果を表2に、実施例16t~20tおよびC4tの表 示で示した。

#### 【0102】比較例C1~C4

比較のために、タンパー指示ラベルを、表2に示すよう に、ラベル素材XおよびZを表1に記載した接着剤Q1およ び02に積層することにより構成した。次いで、そのラベ ルのラベル性能を、本明細書中に示した試験報告書に従 って試験し、試験結果を表2に示した。

## 【0103】比較例C5~C7

比較のために、タンパー指示ラベルを、表2に示すよう に、ラベル素材XおよびZを以下に示したミネソタ州セン トポール(St. Paul)のミネソタ・マイニング・アンド・マニ\*30

\*ュファクチュアリング(Minnesota Mining & Manufactu ring)社から市販のスコッチ(SCOTCHR)ブランドの感圧接 着剤転写テープに積層することにより構成した。

20

【O 1 O 4 】実施例05:967スコッチ(SCOTCHR)プランド のPSA転写テープ

実施例06:467スコッチ(SCOTCHR)ブランドのPSA転写テ ープ

実施例07:965スコッチ(SCOTCHR)ブランドのPSA転写テ ープ

【0105】これらテープ上の接着剤は、低引張モジュ 10 ラスおよび高粘着性を有する典型的なアクリレート接着 剤である。次いで、そのラベルのラベル性能を、本明細 書中に示した試験報告書に従って試験し、試験結果を表 2に示した。

#### 【0106】接着剤組成物および性能

感圧接着剤は、振動テーブル上で、要すれば粘着性付与 樹脂および触媒を加えて、基材ポリマーをトルエンに溶 解することにより調製した。実施例25~28および37~44 の接着剤組成物が固形分10重量%である一方、実施例21 20 ~24、29~36および45の接着剤組成物は固形分30重量% である。種々の接着剤組成物に含有する基材ポリマー、 粘着性付与樹脂および触媒の量は表3に示した。

【0107】その接着剤を、接着剤のピール接着性およ びラベル性能の試験用に、表面素材2上に乾燥厚さ0.025 mmおよび0.051mmで被覆した。

【0108】接着剤の配合に用いた基材ポリマー、粘着 性付与樹脂および触媒を以下に示した。

[0109]

【表2】

#### ポリマーベース 実施例

21~24 シェル・ケミカル・カンパニー (Shell Chemical Company)から 市販のクレイトン(Kraton 1107 スチレン-イソプレン-スチレン

25~27 ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ ラバー・カンパニー(The Goodyear Tire & Rubber Company)から 市販のナッツイン(Natsyn")2200 ポリイソプレン

28 B. F. グッドリッチ・カンパニー (Goodrich Company)から市販の アメリポール(Ameripol<sup>™</sup> )1011A スチレン-ブタジエンゴム

29~36 シェル・ケミカル・カンパニー (Shell Chemical Company)から 市販のクレイトン(Kraton")1107 スチレン-イソプレン-スチレン

37~39 シェル・ケミカル・カンパニー

#### 粘着付与剤

エクソン・ケミカル・カンパニー (Exxon Chemical Company)から市販 のエスコレズ(Escorez")1310LC

エクソン・ケミカル・カンパニー (Exxon Chemical Company)から市販 のエスコレズ(Escorez 1)1310LC

無し

エクソン・ケミカル・カンパニー (Exxon Chemical Company)から市販 のエスコレズ(Escorez<sup>™</sup> )1310LC

ファイヤストーン(Firestone)から (Shell Chemical Company)から市 から市販のウィングタック・プラス

21

販のクレイトン(Kraton )G1657 スチレン-ブチレン-スチレン

(Wingtack Plus")

40~41 B.F. グッドリッチ・カンパニー (Goodrich Company)から市販の アメリポール(Ameripol<sup>™</sup>)1011A スチレン-ブタジエンゴム

ハーキュレス(Hercules)社から 市販のフォーラル(FORAL")85

42~44 ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ ラバー・カンパニー(The Goodyear Tire & Rubber Company)から 市販のナッツイン(Natsyn )2200 ポリイソプレン

エクソン・ケミカル・カンパニー (Exxon Chemical Company)から市販 のエスコレズ(Escorez<sup>TM</sup>)1310LC

45 シェル・ケミカル・カンパニー (Shell Chemical Company)から 市販のクレイトン(Kraton 1107 スチレン-イソプレン-スチレン

ファイヤストーン(Firestone)から から市販のウィングタック・プラス (Wingtack Plus<sup>n</sup>)

~104 ゲルバ(Gelva)GMS<sup>™</sup> 263

モンサント(Monsanto)から市販の エアー・プロダクツ(Air Products) から市販のダブコ(DABCO<sup>™</sup>)33-LV (触媒)

【0110】試験結果を表4に示した。表3および表4 に示したデータにより、多くの接着剤が、本発明のタン パー指示ラベルの要求特性を提供し得ることを示した。

20\*書および図面の範囲内で可能である。 【0112】表1 接着剤組成物の接着性およびラベル

【0111】付随する請求項により定義された本発明か ら逸脱する事なく、妥当な変形および改良が前記の明細\* [0113] 【表3】

接着剤	ランプ強度	総エネルギー	モジュラス	F	/dm	ラベル性能		
	(Mw/cm <sup>1</sup> )	(mJ/cm²)	(KPa)	SS	AL	GL	PP	1ラベル性能
Α	224	73.1	979	18.0	15.3	17.7	10.9	良好
В	226	78.8	1140	18.4	14.8	19.5	10.1	良好
C	172	66.0	1010	17.1	17.1	19.6	10.8	良好
D	168	47.8	1080	22.B	19.6	23.0	11.2	良好
B	78	15.9	696	32.5	35.2	36.6	22.1	良好
P	218	55.3	476	20.2	19.9	19.8	11.3	良好
G	214	47.7	476	21.9	22.8	18.9	11.8	良好
н	164	39.6	427	19.9	23.3	21.9	11.3	良好
I	158	29.2	434	25.6	27.3	27.6	17.0	合格
J	72	9.2	386	45.6	42.2	44.2	26.9	合格
Q1	無	無	1	• • •				不良
Q2	無	無	2		•••	•		不良
C5		•	152	95.6	72.6	85.2	19.5	不合格
C6 .			138	104.4	99.3	94.5	3.6	不合格
C7			207	87.5	82.0	78.1	3.5	不合格

【0114】「ラベル性能は表2のデータを要約するこ とにより判定した。実施例C1~C3は室温試験で不合格と なり、それ以上試験しなかった。

【0116】表2 ラベル性能

【0115】<sup>2</sup>接着剤が柔軟過ぎて、使用可能な試料が 調整できなかった。引張モジュラスは138KPa以下であ

[0117] 【表4】

る。

50

							(10)							•		
<del></del>			23	23					24							
実施例	ラベノ	レ構成		(	医温試縣	<b>A</b>			室温試		高温試験					
No.	素材	接着剂	CTD	CTV	<b>ETD</b>	ETV	RTR	RTD	RTV	RTR	ETD	ETV	RTD	RTV	ATR	
	×	A	Y	м	Y	N	٧	٧	N	٧	V	50	У	ı	Y	
2	x	3	Y	Y	Y	N	Y	Y	м	Y	Y	320	Y	70		
3	x	c	Y	γ	Y	н	Y	Y	н	٧	Y	20	Y	100	Y	
4	×	а	Υ	10	¥	N	Y	¥	50	23	Y	100	¥	60	¥	
	×	В.	Υ_	50	¥	Y	Y	¥	100		Y	100	Y	100	#3	
Cl	×	QI	Υ	Υ	٧	γ	53	Y	100		Y	100	Y	100	#1	
_ •	×	g	Υ	40	Y	н	Y	Y	×	Y	Y	DV	Y	N	٧	
7	×	a	Y	М	Y	н	¥	γ	N	٧	Y	М	Y	M	Y	
<u> </u>	×	_ н	Y	30	Y	×	Υ	Y	N	Y	Y	м	Y	н	¥	
	x		<u> </u>	<b>Y</b>	Y	N	Υ	Y	N	Y	¥	и	¥	М	¥	
10	×		Y	N	Υ	N	Υ	γ	н	Y	Y	100	¥	N	23	
	_ x	Q:	Y	Υ	Υ	N	. 22	Y	90		Υ	35	¥	40	25	
-12	Z	^_	٧	٧	Y	N	۲	Υ	н	Y	Y	100	¥	100	۲	
- 12	Z	•	Y	Υ	_ Y	N	7	Υ	N	Y	Y	100	Y	100	Y	
_ 13	_ Z		Y	Υ	Υ	н_	Y	۲	N	¥	Y	tas	Y	100	Y	
14	Z	D	Y	Υ	Y	М	<u> </u>	Y	М	<u> </u>	Y	100	Y	100	Y	
15	Z	E	_ Y	<u> </u>	Y	Υ	_3_	Y	100	_5	Y	100	Y	100	Υ	
	z	_ 63	Υ	Υ	Y	<u> </u>	\$3	Υ .	100		Y	100	Υ	LDO	23	
26	Z	F	<u> </u>	<u> </u>	_ <u> </u>	N	<u>v</u>	Υ	м	Υ	Y	М	٧	N	Y	
17	Z	0	Y	Y	۲	н	Y	٧	н	Y	Y	N		N	Y	

【0118】表2のつづき

\*【表5】

[0119]

(T.W. 74)					- VD A N E			r —	-		1				
実施例	3 ~ )	は 構成		. 4	<b>E温試</b>	<b>英</b>		1 3	室温試!	験	l l	ī	島温試.	験	
No.	実材	接着剤	СТО	CTY	270	RTY	RTR	RTD	RTV	RTR	ETD	ETY	RTD	RTY	RTR
18	2	н	Y	Y	Y	Н	Y	Y	Ň	Y	¥	н	Y	N	Y
19	Z	1	Y	Y	Y	И	Y	٧	N	Y	Y	н	¥	М	Y
20	Z	,	٧	Y	۲	IJ	٧	٧	Υ	25	Ψ.	100	Y	100	133
C4	z	Ć5	Y	Y	۲	Y	<b>SS</b>	Υ	100	8	Y	100	Y	100	83
16'	Z	P	Y	100	Y	N	Y				_	-		_	-
17'	Z	٥	Y	100	Y	И	Y		_	-	_		_	-	
18'	Z	н	Y	100	Y	М	Y		_	_	_	-	_		
19'	Z		Y	100	¥	50	3	_			_		_		_
20 '	2	,	Υ	100	¥	100	53	1	-	_	_	_	-		
CI.	z	O3	٧	100	Ŧ	100	25		-	-	-	_	_	_	
C5	z	QS						Y	100	\$2	-		-	_	
α .	Z	Q6					-	Υ	100	22					_
C7	2	- 07			_			٧	100	53	_		_		_

【O12O】CTD-低温破壞

CTV-低温ボイド転写

RTD-室温破壊

RTV-室温ボイド転写

RTR一室温摩擦除去

ETD一高温破壊

ETV-高温ボイド転写

【0121】表3 接着剤組成物の接着およびラベル性

能

[0122]

【表6】

25

		<del></del>			ピール接着			
接着剤	ベース	粘着付与剤	モジュラス		ラベル性能			
	(部)	(部)	(Kpa)	នន	AL	GL	PP	ファヘル性形
21	100	0	1850	1.99	0.63	6.0		良好
22	90	10	1430	29.4	19.6	49.0		良好
23	80	20	1050	53.7	42.4	68.8		良好
24	70	30	758	63.4	54.4	70.7		良好
25	100	0	462			1.4		合格
26	90	10	290			2.1		良好
27	80	20	241			3.5		良好
28	100	0	420			30.9		良好
1014	100	D	360			48.2		良好
1024	100	0	263			43.5		良好

【0123】 1重量%(103)および0.75重量%(104)のD

\* [0125]

ABCO 33-LV触媒で硬化した接着剤。

【表7】

【0124】表4 ラベル性能<sup>3</sup>

\*

	1	Y .	氏温試	54		> A + P	EA.	高温試験				
実施例	<b></b>	接着剤	<del>,                                     </del>	<u>'</u>	5. 二	<b>秋</b>		室温試	映		高温訊	<b>X</b>
lo.	ベース(部)	粘蓄付与剤 (部)	厚さ(mm)	cm	CIV	RTR	ЯТЭ	RTV	RTR	ЕТО	ETV	ETR
29	100	0	0.075	٧	N	Y	v	N	¥	Y	100	Y
30	90	10	0.025	Y	N	Y	Y	N	Y	Y	40	3
31	10	20	0.025	Υ	N	γ	Υ_	100	Y	Y	80	83
32	70	30	0.023	Y	5	Y	_ v	100	Y	Y	20	\$3
33	100	0	0.051	٧	М	۲	Υ	N	γ.	Y	100	٧
	90	10	0.051	Y	2	Y	Y	_ N	Y	٧	100	Y
35	80	20	0.05)	Υ_	×	Y	Υ_	N	Υ	Y	М	Y
36	70	30	0.031	Y	50	٧	Y	М	Y	Y	N	Y
37	95	5	0.025	Υ	100	Y	¥	2	Y	Y	100	Y
32	90	10	6.025	Y	100	γ	Υ	100	٧	Υ.	100	
39	85	15	0.025	М	Ж	Y	Υ	100	٧	Y	LOO	53
49	100		0.035	Y	100	88	Y	100	83	Y	20	#3
41	90	10	0.025	γ	100	23	Υ	100	23	٧	80	Y
42	100	_ •	0.025	Y	N	Y	N	И	Y	М	н	Y
43	90	10	0.023	Y	40	Y	N	N	Υ_	н	М	Y
44	80	30	0.025	γ	100	Y	H	N	Y	Y	10	Y
45	BO	20	0.025	٧	100	Y	Y	100	۲	Y	100	5
183*	100	0	0.023	Y	100	Y	Y	N	Υ	Y	н	Y
104*	100	0	0.020	T	95	γ	Y	s	Y	·Y	N	٧

【0126】<sup>3</sup> ラベル性能は、「低温試験」では-28.9 ℃で4時間の滞留時間、「高温試験」では48.9℃で4時間の滞留時間処理した以外は、本明細書中記載の方法に従って試験した。

【0127】 1重量%(103)および0.75重量%(104)のDABCO33-LV触媒で硬化した接着剤。

【0128】注:CTD、CTV等の意味は表2に記載。 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施態様の上面図である。

【図2】 剥離ライナーを除去する前における図1に示す本発明の実施態様の横断面図である。

【図3】 剥離ライナーを除去する前における本発明の第2の実施態様の横断面図である。

【図4】 剥離ライナーを除去した後における図3に示す本発明の実施態様の上面図である。

【図5】 図4に示す本発明の実施態様の横断面図である。

50 【図6】 ラベルを貼って後トランクが開けられたか否

27

かを示す目的で、車両のテールライトとトランクとに設けられた図3に示す本発明の実施態様の上面図である。

【図7】 活性化された後における図3に示す本発明の実施態様の上面図である。

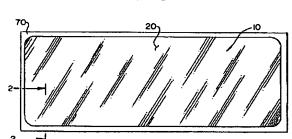
【図8】 図7に示す本発明の実施態様の横断面図である。

【図9】 本明細書の実施例の欄で開示された数種の接着剤に関してのピール接着性と引張モジュラスとの関係のグラフである。

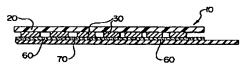
#### \*【符号の説明】

- 10…タンパー指示ラベル、
- 20…面素材、
- 30…剥離被覆、
- 40…プライマー被覆、
- 50…コントラスト強調被覆、
- 60…感圧接着剤、
- 70…剥離ライナー、
- 100…基材。

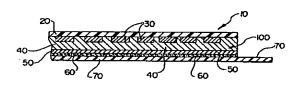
【図1】



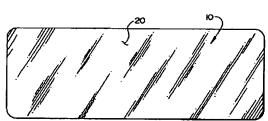
【図2】



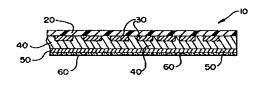
【図3】



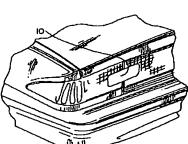
【図4】



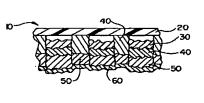
【図5】



【図6】

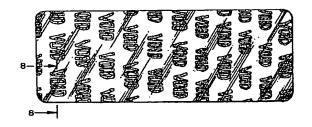


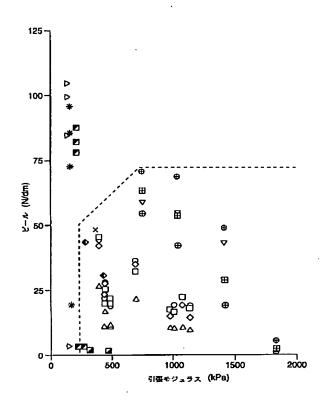
【図8】



【図7】

【図9】





# フロントページの続き

(72)発明者 ジョン・アンソニー・スペバセク アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セ ント・ポール、スリーエム・センター(番 地の表示なし)

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

□ OTHER: \_\_\_\_\_